

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de
biodiesel com adição de antioxidantes**

Rodrigo Matiello Oliveira

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória
2012

Rodrigo Matiello Oliveira

**Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de biodiesel
com adição de antioxidantes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química de Produtos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos

VITÓRIA

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Oliveira, Rodrigo Matiello, 1980-
O48e Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de biodiesel
com adição de antioxidantes / Rodrigo Matiello Oliveira. – 2012.
79 f. : il.

Orientador: Reginaldo Bezerra dos Santos.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Biodiesel. 2. Termogravimetria. 3. Pinhão-manso. 4.
Rabanete. 5. Antioxidantes. I. Santos, Reginaldo Bezerra dos. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54

Estudo térmico e oxidativo em diferentes matrizes de biodiesel com adição de antioxidantes

Rodrigo Matiello Oliveira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 27 de março de 2012 por:

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos santos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Aristeu Gomes Tininis
IFSP – Campus Matão

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2012

Dedico este trabalho a minha esposa e
companheira Aline, que sempre me
apoiou em meus projetos e sempre me
incentiva a buscar novos desafios.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e oportunidades da minha vida.

Aos meus pais, Carlos Cezar e Elvira, pelo amor e lições de vida que me fizeram o homem que sou hoje.

A minha irmã Elaine, pelo apoio estrutural, pela amizade, pelos momentos de “ventania” em Jardim Camburí.

A minha esposa Aline, pelo amor, companheirismo, pelos momentos felizes ao seu lado, pelo apoio nos nossos projetos de vida e por sempre me incentivar e encorajar a buscar novas oportunidades.

A toda a minha família pelo apoio em momentos difíceis, e pelos momentos de descontração.

Ao professor Reginaldo Bezerra dos Santos, pelos ensinamentos como professor, pela orientação e pela amizade.

Ao LABPETRO pelo uso dos equipamentos e materiais utilizados, sem os quais este trabalho não seria realizado em tempo.

Ao professor Valdemar Lacerda Júnior, pela amizade e pela disponibilização dos antioxidantes utilizados nesse trabalho.

A Vinicius Guilherme Celante, pela amizade, confiança e treinamento para utilização da termobalança.

A Raíssa Bolzan Marinho, pela amizade, pela ajuda na extração e caracterização dos óleos.

A Artur Rodrigues Machado, pela amizade, pelos momentos de descontração no laboratório.

A todos os amigos feitos no Laboratório de Pesquisa em Química Orgânica.

Pelas amigades do trabalho, que juntos conseguimos resolver ou amenizar os problemas encontrados no dia a dia.

Aos amigos, Antônio Augusto Marins, Emanuel José Bassani Muri, Paulo Cezar Martins da Cruz, Thalles Ramon Rosa, Thieres Magaive Costa Pereira, pelos momentos de descontração, informações e pelas conversas nos horários de “café”.

Ao Departamento de Química, por ter flexibilizado meu horário de trabalho, possibilitando-me assistir as aulas da pós-graduação.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Frutos verdes e sementes secas de pinhão manso.....	19
FIGURA 2 – Planta e sementes de nabo forrageiro.....	21
FIGURA 3 – Sementes de soja.	23
FIGURA 4 – Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool primário. R_1 , R_2 e R_3 representam grupos alquilas, saturados ou insaturados.	24
FIGURA 5 – Estrutura química de alguns antioxidantes sintéticos.	27
FIGURA 6 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários, utilizando o BHT.	28
FIGURA 7 – Mecanismo de auto-oxidação	32
FIGURA 8 – Vidrarias utilizadas para envelhecimento do biodiesel: (a) soltas, (b) sistema montado.	39
FIGURA 9 – Aparelho de infravermelho: (a) completo, (b) acessório ATR.	40
FIGURA 10 – Termobalança.....	41
FIGURA 11 – Sistema para envelhecimento de biodiesel.	44
FIGURA 12 – Apresentação das cores e símbolos das legendas.....	45
FIGURA 13 – Curvas TG dos antioxidantes BHT, PA e PG.....	45
FIGURA 14 – Curvas TG biodiesel de pinhão manso sem tratamento.	47
FIGURA 15 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 6 horas de tratamento.	48
FIGURA 16 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 12 horas de tratamento.	49
FIGURA 17 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 24 horas de tratamento.	50
FIGURA 18 – Curvas TG biodiesel de nabo forrageiro sem tratamento.	53
FIGURA 19 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 6 horas de tratamento.	55

FIGURA 20 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 12 horas de tratamento.	57
FIGURA 21 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 24 horas de tratamento.	58
FIGURA 22 – Curvas TG biodiesel de soja sem tratamento.	60
FIGURA 23 – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 6 horas de tratamento.....	61
FIGURA 24 – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 12 horas de tratamento.....	63
FIGURA 25 – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 24 horas de tratamento.....	64
FIGURA 26 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante BHT.....	67
FIGURA 27 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante PA.	75
FIGURA 28 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante PG.....	76
FIGURA 29 – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante BHT.....	76
FIGURA 30 – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante PA.	76
FIGURA 31 – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante PG.....	77
FIGURA 32 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante BHT.	77
FIGURA 33 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante PA.	78
FIGURA 34 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante PG.	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Rendimento médio das reações de transesterificação.	42
TABELA 2 – Parâmetros físico-químicos dos biodieseis de pinhão manso, nabo forrageiro e soja.	43
TABELA 3 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso sem tratamento e temperaturas ONSET.....	47
TABELA 4 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	48
TABELA 5 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	50
TABELA 6 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	51
TABELA 7 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de pinhão manso.	52
TABELA 8 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro sem tratamento e temperaturas ONSET.....	53
TABELA 9 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	55
TABELA 10 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	57
TABELA 11 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	58
TABELA 12 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de nabo forrageiro.....	59
TABELA 13 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja sem tratamento.	61
TABELA 14 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	62

TABELA 15 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	63
TABELA 16 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.....	64
TABELA 17 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de soja.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ATR – Reflectância Total Atenuada (do inglês Attenuated Total Reflectance).

B100 – Biodiesel puro.

BHA – Mistura de 2-terc-butil-4-hidroxianisol e 3-terc-butil-4-hidroxianisol ou Butil-hidroxi-anisol.

BHT – 2,6-di-1,1-dimetiletil-4-metil fenol ou butilhidroxitolueno.

Bio – Biodiesel.

DTG – Termogravimetria derivada.

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês Fourier-transform infrared).

iPLS – Mínimos Quadrados Parciais por intervalo (do inglês Interval Partial Least Squares).

IV – Infravermelho.

MLR – Regressão Linear Múltipla – (do inglês Multiple Linear Regression - Successive Projections Algorithm).

NF – Nabo forrageiro.

ONSET – Início extrapolado do evento.

PA – 1,2,3-tri-hidroxibenzeno ou ácido pirogálico.

PDSC – Calorimetria Diferencial Exploratória Pressurizada (do inglês Pressurized Differential Scanning Calorimetry).

PG – 3,4,5-tri-hidroxi benzoato de n-propila ou galato de propila.

PI – Período de indução.

PLS – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês Partial Least Squares).

PM – Pinhão manso.

SPA – Método para Selecionar Amostras (do inglês, Successive Projections Algorithm)

TBHQ – 2-(1,1-dimetiletil)-1,4-benzenodiol ou terc-butilhidroquinona.

TG – Termogravimetria.

VA – Volt-Ampere

W – Watt

RESUMO

A ação de um antioxidante está relacionada com a composição química do biodiesel ao qual é adicionado. Considerando a atual importância da indústria de biodiesel, sua necessidade de utilização de antioxidantes, a potencialidade de produção das culturas de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) faz-se necessário estudar a eficiência de antioxidantes a fim de aumentar o tempo de estocagem e vida útil do biodiesel, evitar desperdício e propiciar aumento da lucratividade. O objetivo deste trabalho foi testar os antioxidantes butilhidroxitolueno, ácido pirogálico e galato de propila, em concentração de 1000ppm (m/m), nos biodieseis de pinhão manso, nabo forrageiro e soja, após tratamento de envelhecimento, através de análises termogravimétricas. Os biodieseis foram obtidos através de reações de transesterificação, utilizando rota metálica, obtendo rendimentos aproximados a 90% e foram caracterizados através de parâmetros físico-químicos e técnicas analíticas como: análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho. O procedimento de envelhecimento das amostras através de degradação térmica e oxidativa foi realizado sob fluxo de ar sintético e temperatura de 150°C por até 24 horas. Foram retiradas alíquotas para análises termogravimétricas e de infravermelho nos tempos de tratamento 0, 6, 12 e 24 horas. As curvas termogravimétricas e suas derivadas foram obtidas da temperatura ambiente até 550°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio com fluxo de 100mL/min e os cadinhos foram de alumínio descartável sem tampa. Com os dados das análises termogravimétricas foi possível estimar a estabilidade térmica e oxidativa dos biodieseis sem e com antioxidantes. Foram observadas etapas de perdas de massas atribuídas à volatilização e/ou degradação dos biodieseis, mudança no perfil termogravimétrico, aumento no número de etapas de perdas de massas com o passar do tempo de tratamento de envelhecimento, indicando a formação de compostos de auto-oxidação do biodiesel, sendo este fato observado através da mudança das temperaturas ONSET. Foi estimada, para cada biodiesel, uma ordem de eficiência dos antioxidantes, baseado principalmente nas análises das curvas termogravimétricas e parâmetros como solubilidade e preço de mercado, encontrando as seguintes ordens: biodiesel de pinhão manso – Butilhidroxitolueno < Galato de propila < Ácido pirogálico; biodiesel de nabo forrageiro – Butilhidroxitolueno < Galato de propila < Ácido pirogálico; biodiesel de soja – Galato de propila < Ácido pirogálico < Butilhidroxitolueno.

Palavras-chave: Biodiesel. Butilhidroxitolueno (BHT). Ácido pirogálico (PA). Galato de propila (PG). Termogravimetria. *Jatropha curcas* L. *Raphanus sativus* L.

ABSTRACT

The action of an antioxidant is related to the chemical composition of the biodiesel to which it is added. Considering the current importance of the biodiesel industry, their need for antioxidants, the crop yield potential of jatropha (*Jatropha curcas* L.) and wild radish (*Raphanus sativus* L.) it's necessary to study the efficiency of antioxidants to increase the shelf life of biodiesel, avoid waste and provide increased profitability. The objective of this study was to test antioxidants Butylhydroxytoluene, Propyl Gallate and Pyrogalllic Acid in a concentration of 1000ppm (w/w) in biodiesel of jatropha, raphanus and soybean after aging treatment, using thermogravimetry analysis. The biodiesel were obtained by transesterification using methylic route, obtaining approximate yield of 90% and were characterized by physico-chemical and analytical techniques such as thermogravimetry analysis and infrared spectroscopy. The aging through thermal and oxidative degradation was performed under synthetic air flow and temperature of up to 150°C for 24 hours. Aliquots were collected for the rmogravimetry analysis and infrared spectroscopy in the treatment times 0, 6, 12 and 24 hours. The thermogravimetry analysis was obtained from ambient temperature to 550°C at a heating rate of 10°C/min. The atmosphere used was nitrogen with flow 100mL/min and disposable in uncovered aluminum crucibles. Under the analysis of data of thermogravimetry it was possible to estimate the thermal and oxidative stability of biodiesel with and without antioxidants. Loss steps mass were observed and assigned to volatilization and/or degradation of biodiesel, change in the profile thermogravimetry, increased number of steps of lost mass over the time of aging treatment, indicating the formation of compounds of autoxidation biodiesel, which is being observed by changing the temperature Onset. It was estimated for each biodiesel, an order of efficiency of antioxidants, mainly based on analysis of the thermogravimetric curves and parameters such as solubility and the market price, finding the following orders: jatropha biodiesel - Butylhydroxytoluene < Propyl Gallate < Pyrogalllic Acid; raphanus biodiesel - Butylhydroxytoluene < Propyl Gallate < Pyrogalllic Acid; soybean biodiesel - Propyl Gallate < Pyrogalllic Acid < Butylhydroxytoluene.

Keyword: Biodiesel. Butylhydroxytoluene (BHT). Pyrogalllic acid (PA). Propyl gallate (PG). Thermogravimetry. *Jatropha curcas* L. *Raphanus sativus* L.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	PINHÃO MANSO	19
1.2	NABO FORRAGEIRO	21
1.3	SOJA.....	22
1.4	TRANSESTERIFICAÇÃO	24
1.5	BIODIESEL	25
1.6	ANTIOXIDANTES	26
1.7	ESTABILIDADE OXIDATIVA	29
1.7.1	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO.....	31
1.8	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	33
1.9	TERMOGRAVIMETRIA – TG/DTG	34
2	OBJETIVOS.....	36
2.1	OBJETIVO GERAL	36
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	37
3.2	SÍNTESE DOS BIODIESEIS.....	37
3.3	ENVELHECIMENTO DOS BIODIESEIS	38
3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	39
3.5	TERMOGRAVIMETRIA – TG/DTG	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS.....	42
4.2	ENVELHECIMENTO DOS BIODIESEIS E ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	43
4.2.1	ANTIOXIDANTES.....	45

4.2.2	BIODIESEL DE PINHÃO MANSO	46
4.2.3	BIODIESEL DE NABO FORRAGEIRO.....	53
4.2.4	BIODIESEL DE SOJA	60
4.3	ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO	66
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
7	ANEXOS	75

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial há muitos anos. No entanto, estimativas do fim das reservas desse recurso, somadas com as preocupações com o meio ambiente, principalmente com o aquecimento global, têm provocado a busca de fontes de energias renováveis (GHASSAN, MOHAMAD e ALI, 2003).

Neste contexto temos o biodiesel como um combustível alternativo tecnicamente viável, economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e prontamente disponível (MEHER, VIDYA SAGAR e NAIK, 2006).

O biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, obtido principalmente pela reação dos triacilglicerídeos, constituintes destas matérias primas, com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisador (Resolução ANP N°7 de 19 de março de 2008).

O Brasil apresenta um elevado potencial para a produção de biocombustíveis, tendo em vista as suas características climáticas e a sua grande extensão territorial com áreas produtivas. Devido à biodiversidade de oleaginosas no país, temos a possibilidade de produção em praticamente todo o território nacional. Ainda existem plantas nativas que são pouco conhecidas ou divulgadas, tornando-se imprescindível a realização de estudos para se avaliar a capacidade e viabilidade de produção dessas espécies (ARAÚJO, MOURA e CHAVES, 2010).

Nos últimos anos, dentre as alternativas para produção de óleos e gorduras a partir da agricultura, tem-se dado um destaque especial à família *Jatropha*, especialmente ao gênero *Curcas*, conhecido no Brasil como pinhão-mansão. Esta planta é ainda pouco conhecida, mas pelo fato de ser perene e de se adaptar muito bem em regiões semi-áridas, tem sido apontada como ideal para a produção de óleos no nordeste brasileiro com potencial de produção por hectare de até 2200 litros de óleo ao ano (SUAREZ, SANTOS, RODRIGUES et al., 2009).

Outra oleaginosa que vem sendo pesquisada para a produção de biodiesel é o nabo forrageiro (*Raphanus sativus*). Tal planta possui um crescimento inicial extremamente rápido e elevada capacidade de reciclar nutrientes. Por essas características essa espécie tem sido empregada nas regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil e no Estado de São Paulo, como material para adubação verde de inverno e planta de cobertura, em sistemas de cultivo conservacionistas como o plantio direto e o cultivo mínimo. O óleo ainda pouco explorado no Brasil constitui um potencial biocombustível (SOUZA, FÁVARO, ÍTAVO et al., 2005).

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, sendo superado apenas pelos EUA. Na safra de 2009 e 2010, a cultura ocupou uma área de 23,6 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 68,7 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2012a).

Por ter uma cadeia produtiva bem estruturada, com cultivo tradicional e adaptada em todo o território nacional com produtividade eficiente e significativa, a produção de biodiesel brasileira está baseada principalmente na cultura da soja, cujo óleo contém de 80-85% em massa de compostos insaturados (DALL'AGNOL, 2007).

Compostos orgânicos insaturados são mais suscetíveis à oxidação do que compostos saturados com tamanho de cadeia semelhante. Portanto a utilização de antioxidantes para garantir que o biodiesel não se degrade até a sua utilização se faz tão importante (DUNN, 2005).

1.1 PINHÃO MANSO

O nome científico do pinhão manso é *Jatropha curcas* L. (Figura 1), da família botânica Euphorbiaceas, a mesma da mamona e da mandioca. Possui vários nomes populares, dentre eles: pinhão-paraguaio, pinhão-de-purga, pinhão-de-cerca, manduigaçu, mandubiguaçu, purgueira, pinhão croá. É um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. O diâmetro do tronco é de aproximadamente 20cm; possui raízes curtas e pouco ramificadas, caule liso, de lenho mole e medula desenvolvida, mas pouco resistente. O tronco é dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas na estação seca, as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas. O fruto é capsular ovóide com diâmetro de 1,5 a 3,0cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formado por uma casca dura, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação. Contém de 53 a 62% de sementes e de 38 a 47% de casca, pesando cada fruto de 1,53 a 2,85g. As sementes, quando secas, medem de 1,5 a 2cm de comprimento e 1,0 a 1,3cm de largura. Debaxo do invólucro da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa oleaginosa. A semente de pinhão possui aproximadamente 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de carboidratos (ARRUDA, BELTRÃO, ANDRADE, et al. 2004).



FIGURA 1 – Frutos verdes e sementes secas de pinhão manso. Fonte EMBRAPA 2012b,c.

Na região nordeste, o pinhão manso está sendo considerado uma opção agrícola para produção de biodiesel, por ser uma espécie exigente em insolação e por ser resistente a períodos de seca. Atualmente, essa espécie está sendo pouco explorada comercialmente no Brasil, mas segundo Carnielli (2003) é uma planta oleaginosa viável para a obtenção do biodiesel, pois produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos.

Com a possibilidade do uso do óleo do pinhão manso para a produção do biodiesel, abrem-se amplas perspectivas para o crescimento das áreas de plantio com esta cultura no semi-árido nordestino. Além disso, como é uma cultura perene, segundo Peixoto (1973), pode ser utilizado na conservação do solo, pois o cobre com uma camada de matéria seca, reduzindo, dessa forma, a erosão e a perda de água por evaporação, evitando enxurradas e enriquecendo o solo com matéria orgânica decomposta.

Araújo, Moura e Chaves (2007) em estudo sobre a caracterização do óleo e biodiesel de pinhão-manso, obtiveram rendimentos de extração de óleo das sementes em amostras estudadas de três locais distintos, entre 54 e 64%. A composição química do óleo extraído apresentava os seguintes ácidos graxos: oléico (C18:1) 42,3%, linoléico (C18:2) 35,5%, palmítico (C16:0) 14,7%, esteárico (C18:0) 7,0%, palmitoléico (C16:1) 0,4% e araquídico (C20:0) 0,1%, sendo o teor de ácidos graxos insaturados de 78,17%.

Koh e Ghazi (2011) trabalharam com óleo de pinhão manso com composição química semelhante, tendo como principais ácidos graxos: oléico (C18:1) 43,1%, linoléico (C18:2) 34,4%, palmítico (C16:0) 14,2%, esteárico (C18:0) 6,9% e palmitoléico (C16:1) 1,4%, sendo o teor de ácidos graxos insaturados de 78,9%.

1.2 NABO FORRAGEIRO

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) (Figura 2) é uma planta da família das Crucíferas, de hábito de crescimento ereto, herbáceo, com intensa ramificação e altura variando entre 1,00 e 1,80m. Tradicionalmente é utilizada como adubação verde, e fornecimento de massa (palha) para o plantio direto, como cobertura do solo. Tem demonstrado elevada capacidade de reciclagem de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, o que a torna uma planta de cobertura vantajosa em sistemas de rotação de culturas. Com menor frequência, destina-se à alimentação animal e a pasto apícola. Pode ser cultivado em climas temperado, continental e tropical, sendo resistente a geadas. É altamente rústico, desenvolvendo-se em solos relativamente pobres. Atualmente, na região norte do Rio Grande do Sul, vem sendo cultivado como cobertura de solo e adubo verde antecedendo à cultura de milho (SANTOS, FONTANELI, BAIER et al., 2005).



FIGURA 2 – Planta e sementes de nabo forrageiro. Fonte SEPROTEC 2012.

Recentemente o uso do nabo forrageiro vem sendo ampliado, com destaque para os grãos que estão sendo considerados como excelente fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. É uma planta muito vigorosa, com sistema radicular pivotante e agressivo, capaz de romper camadas de solo extremamente adensadas ou compactadas a profundidades superiores a 2,50m. Até o momento, não existem pragas ou doenças que causem danos significativos que mereçam controle e que venham comprometer economicamente a cultura. Aos 60 dias cobre cerca de 70% do solo plantado, inibindo a entrada e o desenvolvimento de plantas daninhas, seja nas culturas em andamento seja nas futuras, reduzindo ou dispensando o uso de herbicidas. Floresce entre 70 e 80 dias após o plantio e atinge sua plenitude aos 100 a 120 dias. É pouco exigente em fertilidade, resistente a solos ácidos e produz de 5 a 10 toneladas de massa seca por hectare. É bastante tolerante à seca e ao frio (BRASI, DENUCCI e PORTAS, 2008).

Dambiski (2007) no trabalho de síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro sem catalisador, com metanol em condições supercríticas, identificou os principais ésteres de ácidos graxos: oléico (C18:1) 34,5%, linoléico (18:2) 22,4%, linolênico (C18:3) 15,5%, erúcico 15,4%, palmítico (C16:0) 8,1%, esteárico (C18:0) 3,0% e araquídico (C20:0) 1%, sendo o teor de ésteres insaturados de 87,8%.

1.3 SOJA

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) (Figura 3) cultivada atualmente é muito diferente dos ancestrais que lhe deram origem: espécies de plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do Rio Amarelo, na China. Sua evolução começou com o aparecimento de plantas oriundas de cruzamentos naturais, entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China (EMBRAPA, 2012d).



FIGURA 3 – Sementes de soja. Fonte EMBRAPA 2012e.

A soja é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Ela tem sido cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humana e animal por milênios, sem nenhum registro de danos causados aos consumidores ou ao meio ambiente. (BIODIESELBR, 2012).

Atualmente os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, Brasil, Argentina e a China, sendo que somente a produção dos Estados Unidos e do Brasil juntos, foram responsáveis por aproximadamente 62,8% dos 263,7 milhões de toneladas da safra 2010/2011(EMBRAPA, 2012f).

Silva et al. (2010) no trabalho de produção de biodiesel de óleo de soja com metanol utilizando como catalisador argilas aniônicas, identificou os principais ácidos graxos do óleo de soja refinado: linoléico (C18:2) 56,6%, oléico (C18:1) 21,5%, palmítico (C16:0) 12,2%, linolênico (C18:3) 7,1% e esteárico (C18:0) 2,6%, sendo o teor de ácidos graxos insaturados de 85,2%.

1.4 TRANSESTERIFICAÇÃO

Atualmente a maioria dos produtores de biodiesel comercial utilizam o processo de transesterificação com catálise básica, mas outras abordagens têm sido propostas, incluindo catálise ácida e processos enzimáticos. O uso de catalisadores ácidos é uma alternativa utilizada como pré-tratamento de matérias-primas que contêm altos teores de ácidos graxos livres de alto peso molecular, mas as taxas de velocidades de reação para a conversão de triglicerídeos a ésteres metílicos são muito lentas. Estudos sobre utilização de enzimas têm sido realizados, mas as enzimas são caras e não apresentam boas taxas de conversão (VAN GERPEN, 2005).

A Figura 4 mostra um esquema da reação de transesterificação.

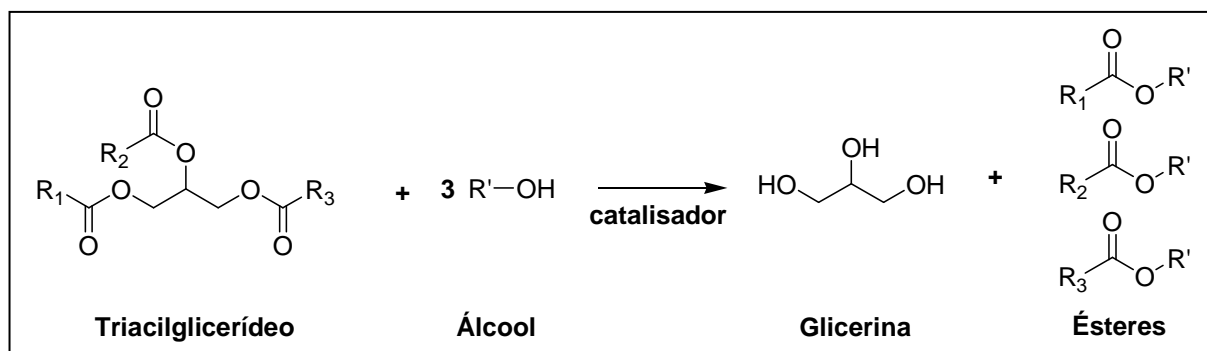


FIGURA 4 – Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool primário. R₁, R₂ e R₃ representam grupos alquilas, saturados ou insaturados.

Um parâmetro importante na reação de transesterificação é a razão molar entre o álcool e o óleo. Pela estequiometria da reação essa razão é de 3:1, mas como a reação é reversível, é necessário álcool em excesso para obter melhores rendimentos.

1.5 BIODIESEL

Obtido principalmente a partir de óleos e gorduras de origem vegetal e animal, o biodiesel assume cada vez maior importância quando utilizado puro (B100) ou misturado ao diesel de petróleo, na geração de energia elétrica ou no transporte veicular. No atual estágio de desenvolvimento, a utilização de energias alternativas tornou-se uma grande prioridade para o mundo e o biodiesel na qualidade de combustível limpo e renovável assume importância cada vez maior nessa questão. O Brasil, quando se fala em biocombustíveis, torna-se destaque mundial pela produção de etanol e de biodiesel, por possui uma matriz energética limpa (46% de fontes renováveis) em relação ao mundo (13% de fontes renováveis) (GOES, ARAÚJO e MARRA, 2010).

Em 2010 o montante de B100 produzido no país atingiu 2.397.272m³ contra 1.608.053m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 49,1% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Ao longo de 2010 o percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel de petróleo foi de 5%. A principal matéria prima foi o óleo de soja (82,2%) seguido do sebo bovino (13,0%) (Ministério de Minas e Energia, 2011).

A produção de 2011, segundo relatório da ANP, acumulou aumento de 10,7% com relação à produção do ano anterior, chegando ao volume produzido de 2.652.736m³ (ANP, 2011).

1.6 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são substâncias químicas utilizadas com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica em alimentos gordurosos, óleos e gorduras. O efeito do antioxidante consiste na inativação dos radicais livres, na complexação de íons metálicos ou na redução dos hidroperóxidos para compostos incapazes de formar radicais livres e produtos de decomposição rançosos. A velocidade da reação de auto-oxidação depende da composição do óleo ou da gordura, quanto à insaturação e tipos de ácidos graxos insaturados presentes. Outros fatores como temperatura, concentração de oxigênio, umidade, presença de traços de metais, também são importantes na determinação da velocidade da auto-oxidação. A diferença da atividade antioxidante está relacionada com a estrutura química do antioxidante, que influencia as propriedades físicas como: volatilidade, solubilidade e estabilidade térmica. Existem duas categorias básicas de antioxidantes: sintéticos e naturais. Em geral, os antioxidantes sintéticos são compostos fenólicos contendo variáveis graus de substituintes alquilas, enquanto os naturais são compostos fenólicos, quinonas, lactonas e os polifenóis (ARAÚJO, 2008).

O tratamento do biodiesel com antioxidantes é um método de baixo custo e promissor para aumentar a sua resistência à oxidação. Antioxidantes sintéticos e naturais populares na indústria de óleos e gorduras têm sido testados no tratamento de biodiesel. Antioxidantes sintéticos, tais como TBHQ, BHA, BHT, PG e PA (Figura 5), são geralmente mais eficazes do que misturas de antioxidantes naturais, como tocoferóis (DUNN, 2008). Tal fato também foi observado por Liang et al. (2005) em estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de palma com antioxidantes naturais e sintéticos.

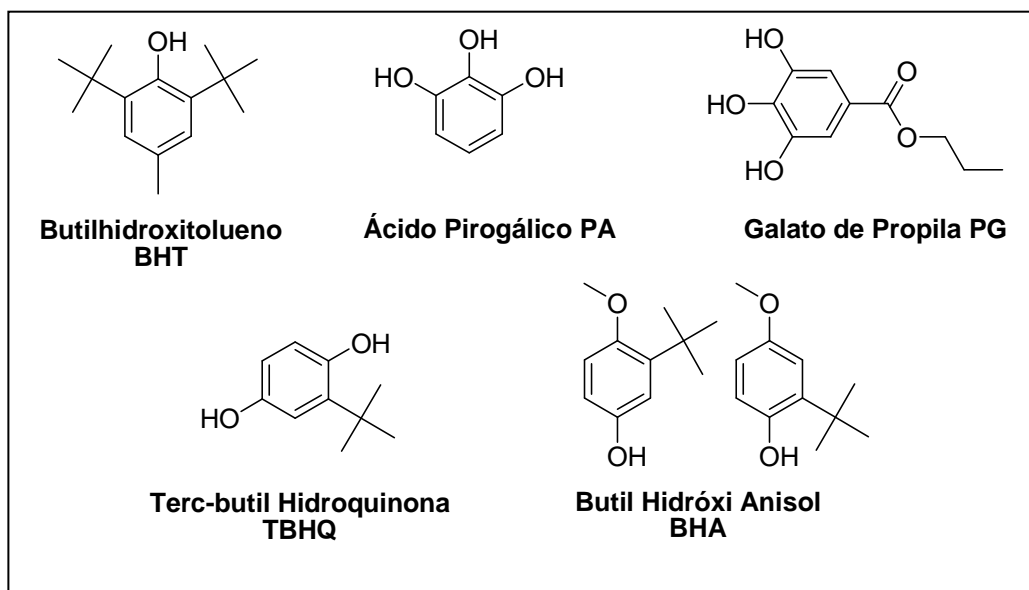


FIGURA 5 – Estrutura química de alguns antioxidantes sintéticos.

Com base em suas funções, os antioxidantes são classificados como primários e sinérgicos. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação radicalar de auto-oxidação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. Já os sinérgicos são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem atuar sinérgicamente (RAMALHO e JORGE, 2006).

A Figura 6 mostra o mecanismo de ação dos antioxidantes primários, utilizando o BHT como exemplo.

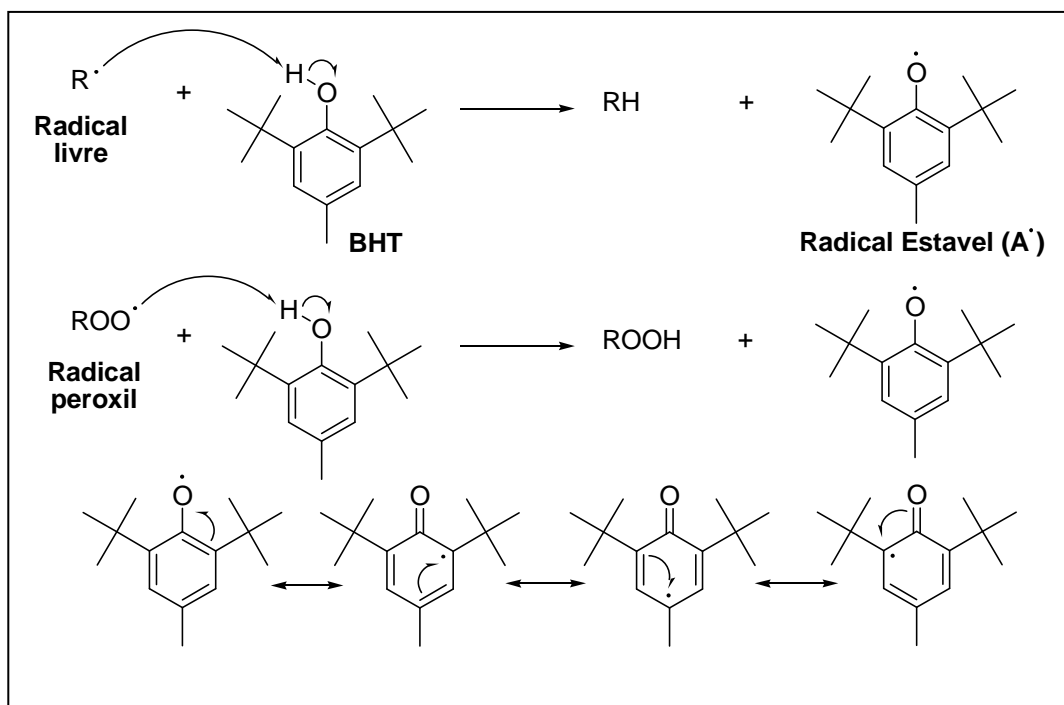


FIGURA 6 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários, utilizando o BHT.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais R^\bullet e ROO^\bullet com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das cadeias insaturadas dos ésteres dos ácidos graxos. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical estável (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Mittelbach e Schober (2003) analisando a influência de antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de biodiesel de óleos de girassol, canola, fritura e sebo animal, observaram que dentre uma série de vinte antioxidantes testados, os de maiores eficiências foram o TBHQ, PA e o PG.

1.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O biodiesel é mais suscetível à oxidação ou auto-oxidação durante longos períodos de armazenamento do que seu óleo de origem e do que o diesel de petróleo convencional. Prevenir a degradação da qualidade do combustível causada pela oxidação é uma grande preocupação para produtores, vendedores e consumidores de biodiesel em forma pura e em misturas com diesel de petróleo. Essa baixa estabilidade à oxidação, quando comparado ao diesel de petróleo, é um dos grandes inconvenientes para a qualidade do biodiesel e sua comercialização generalizada (DUNN, 2008).

A estabilidade oxidativa é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Esse tempo é chamado Período de Indução (PI) e é expresso em horas (TAN, CHE MAN, SELEMAT et al., 2002)

Condições de armazenamento, principalmente de temperatura, exposição à água, a metais e ao oxigênio, que está naturalmente presente na atmosfera, influenciam a taxa de oxidação. A estabilidade do biodiesel geralmente depende da composição dos ácidos graxos do óleo de origem. Ácidos graxos insaturados são significativamente mais suscetíveis à oxidação do que compostos saturados. Com respeito aos ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, ésteres poliinsaturados são aproximadamente duas vezes mais reativos à oxidação do que ésteres com apenas uma insaturação. Isso é atribuído ao fato dos compostos insaturados conterem locais particularmente mais suscetíveis ao ataque de radicais livres, posições adjacentes às insaturações, devido à estabilização por ressonância da ligação π da dupla. A estabilidade do biodiesel está mais relacionada com a quantidade e posicionamento dos metilenos alílicos e *bis*-alílicos do que com a quantidade total de insaturações determinadas pelo índice de iodo. As configurações *bis*-alílicas, onde o grupo metileno central é ativado por duas ligações duplas ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), reagem muito mais facilmente com o oxigênio através do mecanismo de auto-oxidação, mecanismo radicalar, com etapas de: iniciação, propagação da cadeia e terminação. Durante essas etapas de reação, vários produtos podem ser formados, como peróxidos e hidroperóxidos, ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, bem como espécies de alto peso molecular (dímeros, trímeros e ácidos cíclicos), através de mecanismos de polimerização. Estes compostos de alto

peso molecular podem causar danos ao motor como: entupir filtros, bloquear injetores e formação de depósitos. A presença de álcoois reduz o ponto de fulgor, enquanto a presença de ácidos aumenta a acidez total e o risco de corrosão nos tanques dos veículos e no sistema de distribuição de combustíveis. A utilização de aditivos antioxidantes pode ajudar a retardar o processo de degradação e melhorar a estabilidade do combustível até certo ponto (KARAVALAKIS e STOURNAS, 2010).

Mittelbach e Schober (2003) em estudo sobre a influência de antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de biodieseis de óleos de girassol, canola, óleo usado em fritura e sebo animal, constataram que a eficiência de um dado antioxidante depende da matéria-prima de origem e da tecnologia empregada na produção do biodiesel, o que ressalta a importância da realização de investigações específicas para biodieseis produzidos por diferentes vias reacionais. Foi verificado, através do método Rancimat, que os antioxidantes PA, PG e TBHQ aumentaram significativamente a estabilidade das amostras estudadas, enquanto que o BHT apresentou uma eficiência mediana se comparada aos antioxidantes mais eficientes.

Jain e Sharma (2011) analisando o efeito de contaminantes metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso, observaram que contaminações de cobre tiveram forte efeito catalisador, diminuindo o período de indução, seguido por cobalto, manganês, níquel e ferro. Constataram também que a adição de contaminantes metálicos ao biodiesel em concentrações maiores que 2 mg/L não teve efeito significativo nos períodos de indução, embora a concentração de metal fosse aumentada os valores de PI tornaram-se quase constantes. Isto prova que a influência dos metais foi catalítica, pois, em pequenas concentrações apresentaram quase o mesmo efeito sobre a estabilidade oxidativa que em maiores concentrações. Desenvolveram também um modelo de correlação entre o período de indução como uma função da concentração de antioxidante (PA), e concentração de metais com intervalo de confiança de 95%. Tal modelo pode ser usado, com razoável precisão, para prever a quantidade de antioxidantes a ser adicionado ao biodiesel, para manter o PI de 6h em conformidade com as especificações padrões do biodiesel.

Sarin et al. (2010) em trabalho sobre o efeito de contaminantes metálicos e antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de palma, obtiveram resultados semelhantes com vários antioxidantes estudados, sendo o cobre o metal que mais influenciou negativamente a estabilidade oxidativa do biodiesel.

1.7.1 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO

A oxidação pode ocorrer através de reações enzimáticas, foto-oxidação e auto-oxidação.

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia carbônica. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos que aceleram as reações degradativas do biodiesel. O mecanismo de fotooxidação é promovido essencialmente pela radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) (RAMALHO e JORGE, 2006).

A auto-oxidação é o principal mecanismo de oxidação no biodiesel. Na Figura 7 podemos observar que o mecanismo da reação de auto-oxidação de ácidos graxos com oxigênio ocorre em três etapas, sendo este mecanismo idêntico para seus ésteres:

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico, em condições favorecidas principalmente por luz, calor e traços de metais.
- Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico.
- Término – dois radicais combinam-se, formando produtos estáveis.

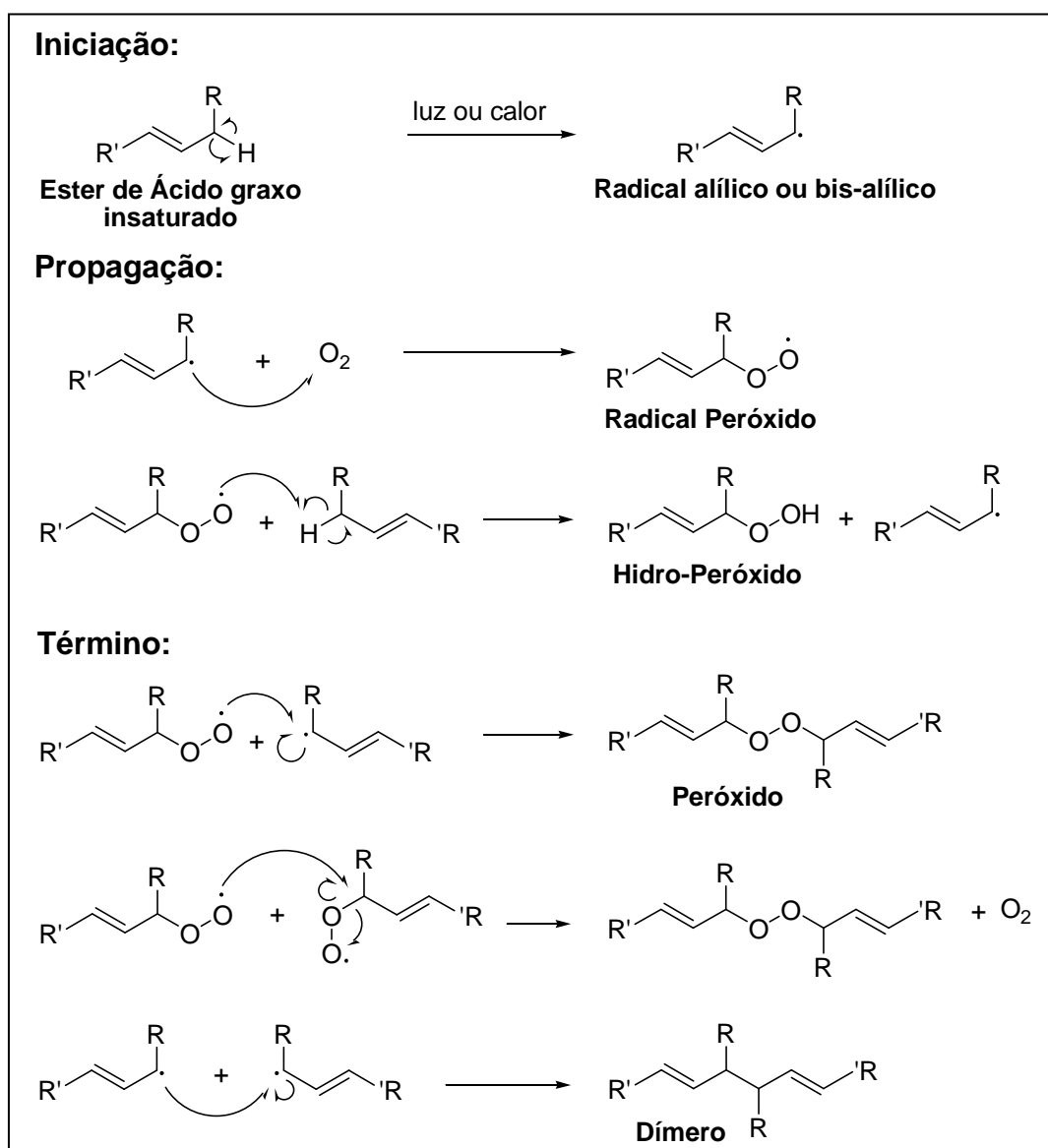


FIGURA 7 – Mecanismo de auto-oxidação

1.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Diferentes grupos funcionais e suas ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

A espectroscopia na região do infravermelho por Reflexão Total Atenuada (ATR) é uma técnica em que o feixe de radiação infravermelha que incidir num cristal sofrerá uma reflexão interna total quando o ângulo de incidência na superfície entre a amostra e o cristal é maior que o ângulo crítico, que é uma função do índice de refração de duas superfícies. Quando tal fato ocorre, uma fração do comprimento de onda do feixe ultrapassa a superfície de reflexão, penetrando na amostra, e se esta absorver parte da radiação, o feixe perde energia nos comprimentos de onda que a amostra absorveu. O resultado da radiação atenuada é quantizada e plotada em função do comprimento de onda pelo espectômetro, o que dá origem ao espectro característico da amostra (STUART, 1998).

Rocha (2009) em estudo sobre o emprego de espectrometria no infravermelho e métodos quimiométricos para a identificação e quantificação de petróleos a partir de misturas de frações de diesel, salienta que o uso deste tipo de acessório facilita e agiliza a obtenção dos espectros, pois a amostra não necessita de pré-tratamento, sendo, para fins quantitativos, somente pesada ou medida antes da leitura espectrométrica.

Dambiski (2007) no trabalho de síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro sem catalisador, com metanol supercrítico, identificou através de espectros de infravermelho a influência da quantidade de insaturações na composição de biodiesel esterificado e biodiesel produzido com metanol supercrítico.

Lira et al. (2010) em estudo sobre o emprego de espectroscopia de infravermelho e calibração multivariada para o monitoramento de estabilidade e qualidade do biodiesel, demonstraram que modelos de calibração multivariada baseados em PLS, iPLS e MLR-SPA, aplicados em regiões do infravermelho próximo ou médio, podem ser usados para estimar parâmetros importantes relacionados com a estabilidade do biodiesel, como por exemplo: estabilidade oxidativa, teor de acidez e teor de água. Embora se tenha observado bons resultados de correlação entre o método de espectroscopia de infravermelho e o método Rancimat, a utilização destes modelos requer cautela quando utilizados para atestar a conformidade do biodiesel, pois, o período de indução é afetado principalmente pela composição dos ésteres de ácidos graxos e pela presença de contaminantes, tais como metais e antioxidantes em pequenas concentrações, que não são detectados pela técnica de IV. Estes contaminantes podem agir como catalisadores ou inibidores de oxidação afetando o período de indução. A técnica de IV pode ser útil para previsão de outros parâmetros de qualidade como, por exemplo: teor de acidez, viscosidade, índice de iodo e para monitorar a estabilidade do biodiesel durante a estocagem.

1.9 TERMOGRAVIMETRIA – TG/DTG

Termogravimetria é a técnica em que a massa de uma amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura em uma atmosfera específica (HAINES, 1995).

Esta técnica pode ser usada para caracterizar materiais que exibem perda de massa e para detectar possíveis mudanças de fase devido à volatilização, decomposição, oxidação ou desidratação. Estas informações auxiliam a identificar a perda percentual de massa correlacionando com a composição química, processos ou desempenho.

Silva et al. (2010) em estudo sobre a avaliação da estabilidade térmica do biodiesel metílico de diferentes oleaginosas, observou que as curvas TG podem ser utilizadas para determinar as temperaturas de decomposição e avaliar a estabilidade térmica. Identificou através de curvas TG que o biodiesel de mamona apresentava uma maior estabilidade térmica do que os biodieseis de soja e girassol. Tal fato foi atribuído ao alto teor de ácido ricinoléico encontrado na composição do óleo de mamona.

Santos et al. (2007) no estudo termogravimétrico e calorimétrico do biodiesel metílico de babaçu, testou o efeito das atmosferas de ensaio em ar e nitrogênio, nas curvas TG. Constatou que a temperatura de volatilização do biodiesel não se modificou substancialmente nas duas atmosferas, porém, em ar, o biodiesel apresentou mais etapas de perda de massa, com temperaturas mais elevadas de decomposição, indicando a formação de compostos mais estáveis durante o ensaio, o que é devido aos processos de oxidação.

Dantas et al. (2007) na avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel etílico de milho, observou as curvas TG de amostras de biodiesel com um e doze meses de armazenamento. As duas curvas apresentaram três etapas de perda de massa, sendo que as principais diferenças entre elas se encontram na primeira etapa, pois a partir da temperatura em que se iniciam as decomposições do biodiesel é que se determina a estabilidade oxidativa. O biodiesel com um mês de armazenamento apresentou temperatura de início e percentual de perda de massa da primeira etapa maior que o biodiesel com doze meses de armazenamento. Isso indica que a estabilidade oxidativa do biodiesel de um mês é maior que a do biodiesel de doze meses. Tal conclusão foi confirmada por PDSC.

Tendo em vista a importância da indústria do biodiesel e sua necessidade de utilização de antioxidantes, a potencialidade das culturas de pinhão manso e nabo forrageiro e sabendo que a ação dos antioxidantes está relacionada com a composição química do biodiesel ao qual é adicionado, o estudo da eficiência de antioxidantes faz-se necessário para aumentar o tempo de estocagem e vida útil do biodiesel, ajustar a quantidade de antioxidante utilizado para evitar desperdício e propiciar aumento da lucratividade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento térmico e oxidativo dos biodieseis de nabo forrageiro, pinhão manso e soja com concentração definida de antioxidantes comerciais, através das técnicas de espectroscopia no infravermelho e termogravimetria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter os biodieseis dos óleos de pinhão manso, nabo forrageiro e soja, através de transesterificação alcalina, pela rota metílica.

Caracterizar os biodieseis de pinhão manso, nabo forrageiro e soja, determinando suas propriedades físico-químicas.

Obter os biodieseis com tempos de envelhecimento acelerado.

Determinar as curvas termogravimétricas e os espectros de infravermelho dos biodieseis.

Analisar o comportamento das curvas termogravimétricas e dos espectros de infravermelho dos biodieseis.

Identificar o antioxidante com maior eficiência para cada biodiesel estudado.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os óleos de nabo forrageiro e pinhão manso foram extraídos empregando extração química direta, utilizando hexano como solvente. A extração foi feita em sistema sôxhlet por lixiviação do óleo contido nas sementes de nabo forrageiro e nas amêndoas de pinhão manso através de seu contato com o solvente pelo período de 6 horas à temperatura de 60°C. Em seguida, utilizou-se evaporador rotatório e sistema de alto-vácuo para remover o solvente.

Óleo de soja refinado da marca SOYA.

Hexano da marca VETEC Química Fina.

Todos os antioxidantes utilizados foram da marca VETEC Química Fina, e apresentaram teor de pureza: BTH mínimo de 99%, PG mínimo de 98%, PA faixa de fusão 131,0-135,0°C.

Metanol marca VETEC Química Fina.

Hidróxido de sódio da marca VETEC Química Fina.

Foi utilizado ar sintético da marca White Martins no tratamento de envelhecimento das amostras com grau de pureza 5.0.

Foi utilizado nitrogênio da marca White Martins como atmosfera na termobalança com grau de pureza 5.0.

3.2 SÍNTESE DOS BIODIESEIS

Adicionou-se 50g de óleo a um balão de fundo redondo de 250mL, conectou-se um condensador de refluxo. Esse sistema foi aquecido à temperatura de 55°C em banho térmico de óleo de silicone e posto sob agitação magnética. Adicionou-se ao óleo, previamente aquecido, 0,5g de hidróxido de sódio solubilizado em 15mL de metanol.

Após a adição do catalisador e do álcool e decorrido o tempo de 60 minutos de reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, permanecendo em repouso por 30 minutos, com o objetivo de separar as fases

biodiesel/glicerina. Decorrido esse tempo, a glicerina foi retirada e o biodiesel foi lavado com água destilada quente, para remoção de produtos da saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina, metanol e hidróxido de sódio.

O acompanhamento da reação foi feito através de cromatografia em camada delgada, utilizando-se como eluente uma mistura de hexano, éter etílico, ácido acético (85:15:1 v/v/v) e como revelador vapor de iodo.

Foram realizadas as seguintes análises para caracterização dos biodieseis: Índice de Iodo pelo método de Wijs, Índice de Acidez e Saponificação pelo método via úmida do Instituto Adolfo Lutz, Índice de Refração, Massa Específica (ASTM D 5002-99), Ponto de Fluidez (ASTM D 97-02) e Viscosidade Cinemática (ASTM D 7042-04).

3.3 ENVELHECIMENTO DOS BODIESEIS

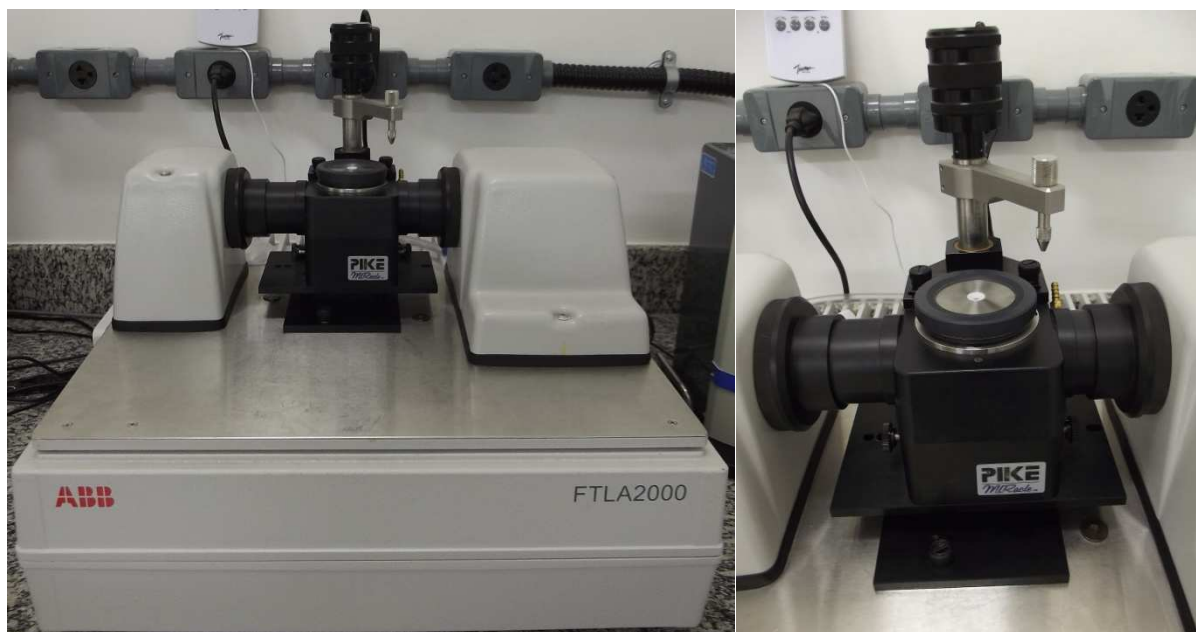
Cada biodiesel estudado foi envelhecido através de tratamento térmico e oxidativo por até 24 horas. Como fontes de aquecimento foram utilizadas resistências de 500W em banhos de óleos de silicone, conectadas a reguladores de voltagem de 500VA. A temperatura foi controlada através da regulagem do variador de voltagem e acompanhada através de termômetro de escala -10 a +210 (°C). A Figura 8(a) mostra as vidrarias utilizadas e a 8(b) o sistema de envelhecimento montado. O biodiesel foi acondicionado em balão de fundo redondo de 125ml com duas juntas esmerilhadas 24/40. Em uma das juntas foi colocado um tubo borbulhador estendido até quase tocar no fundo do balão, para entrada do ar sintético, e na outra um condensador de caminho duplo acoplado a um tubo secante contendo cloreto de cálcio anidro. A temperatura do tratamento para todas as análises foi de 150°C. Foi utilizado em cada balão, aproximadamente: 25ml de biodiesel, 0,1% em massa de antioxidante. Foram coletadas alíquotas para futuros ensaios nos tempos 0, 6, 12 e 24 horas.



FIGURA 8 – Vidrarias utilizadas para envelhecimento do biodiesel: (a) soltas, (b) sistema montado.

3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As características espectrais do biodiesel, bem como as características após o tratamento de envelhecimento, foram avaliadas através de espectros adquiridos utilizando o espectrofotômetro FTIR ABB modelo FTLA2000, utilizando o acessório PIKE MIRACLE, um acessório de ATR. As Figuras 9(a) e 9(b) mostram o equipamento de infravermelho e em detalhe o acessório de ATR, respectivamente. As amostras foram condicionadas sobre o cristal de seleneto de zinco do acessório de ATR e realizada varredura na faixa espectral de 4000 a 550cm^{-1} , com resolução de $2,0\text{cm}^{-1}$ e média de 10 varreduras. Antes da obtenção dos espectros foi realizada limpeza do cristal do acessório de ATR com diclorometano.



(a)

(b)

FIGURA 9 – Aparelho de infravermelho: (a) completo, (b) acessório ATR.

3.5 TERMOGRAVIMETRIA – TG/DTG

As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança marca TA Instruments, modelo SDT Q 600 (Figura 10). A temperatura máxima de trabalho do equipamento é de 1500°C, a balança tem resolução de 0,1µg, e carga máxima de 100mg.



FIGURA 10 – Termobalança.

Neste trabalho as curvas TG/DTG foram geradas com uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C a uma taxa de 10°C/min. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio de pureza 5.0, com um fluxo de 100mL/min e os cadinhos foram de alumínio descartável sem tampa. Para medição das amostras utilizou-se uma micropipeta da marca HIGH TECH LAB com ponteiros descartáveis, e o volume utilizado foi de 15µL.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS

Os biodieseis foram sintetizados conforme descrito no procedimento experimental, obtendo-se os rendimentos apresentados na Tabela 1. Tais rendimentos estão de acordo com a revisão de literatura apresentada.

TABELA 1 – Rendimento médio das reações de transesterificação.

Biodiesel	Rendimento (%m/m)
Pinhão Manso	90,09%
Nabo Forrageiro	90,08%
Soja	90,12%

Os ensaios de Índices de Iodo, Acidez e Saponificação, utilizados para a caracterização dos biodieseis, foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Química Orgânica, os demais ensaios foram realizados no Laboratório de Petróleo (LABPETRO).

Os resultados dos ensaios de caracterização são apresentados na Tabela 2.

Os parâmetros físico-químicos dos biodieseis, apresentados na Tabela 2, atenderam aos limites da ANP, e os valores estão de acordo com a literatura.

Os valores de índice de iodo estão de acordo com a composição química apresentada na literatura, pois, embora o teor de ácidos graxos insaturados do óleo de nabo forrageiro seja maior que o dos outros dois óleos, o óleo de soja apresenta maior percentual de ácidos graxos poliinsaturados.

É importante lembrar que o índice de iodo avalia a percentagem de insaturações das moléculas, portanto, biodieseis com elevados índices de iodo apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa.

TABELA 2 – Parâmetros físico-químicos dos biodieseis de pinhão manso, nabo forrageiro e soja.

Parâmetro	Biodiesel de Pinhão Manso	Biodiesel de Nabo Forrageiro	Biodiesel de Soja	Límite ANP
Índice de Iodo (g de I ₂ /100g biodiesel)	98	105,5	129,5	-
Índice de Acidez (mg KOH/g biodiesel)	0,1877	<0,1000	0,3164	máx. 0,5
Índice de Refração	1,4515	1,4546	1,4550	-
Índice de Saponificação (mg KOH/g biodiesel)	187,30	174,91	191,15	-
Densidade a 20°C (kg/m ³) (ASTM D 5002-99)	879,4	878,9	883,2	850-900
Ponto de Fluidez (°C) (ASTM D 97-02)	3,0	-9,0	0,0	-
Viscosidade Cinemática a 40°C (cSt) (ASTM D 7042-04)	4,0605	5,1136	5,3272	3-6

4.2 ENVELHECIMENTO DOS BODIESEIS E ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Na tentativa de maximizar a igualdade das condições reacionais do tratamento de envelhecimento, os três antioxidantes foram testados sempre no mesmo dia, para cada biodiesel.

Para os ensaios de envelhecimento utilizou-se aproximadamente 25mL dos biodieseis, sendo este volume suficiente para a retirada de todas as alíquotas para análises de TG e IV e para que ocorresse a passagem de ar sintético pelo biodiesel durante este tratamento. Foi adicionada a quantidade de 1000ppm de antioxidante em relação à massa medida de biodiesel.

Para que a temperatura dos banhos de óleo de silicone fosse estabilizada em 150°C, tomou-se o cuidado de ligar o aquecimento 12 horas antes do tratamento das amostras.

O BHT apresentou alta solubilidade, enquanto o PA e o PG apresentaram média a baixa solubilidade nos biodieseis ensaiados.

Com a adição dos antioxidantes PA e PG foi observado o escurecimento dos biodieseis antes mesmo do início do tratamento. Após o início do tratamento, com o aquecimento das amostras, o biodiesel com o antioxidante PA escureceu drasticamente, mas tal coloração foi diminuindo com o passar do tempo, até que atingisse a coloração original do biodiesel.

Alíquotas de 200µL dos biodieseis ensaiados foram retiradas nos tempos de 0, 6 e 12 horas, sendo acondicionadas em frascos âmbar e armazenadas em freezer até serem realizados os ensaios de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho. Para as alíquotas de 24 horas após o resfriamento, recolheu-se toda a amostra do balão, sendo estas também acondicionadas em frascos âmbar e armazenadas em freezer.

Na Figura 11 observa-se em detalhe um dos sistemas de envelhecimento montado.



FIGURA 11 – Sistema para envelhecimento de biodiesel.

Em todas as curvas TG deste trabalho, para melhor visualização, criou-se um padrão de cor e símbolo para identificar cada antioxidante ou a ausência destes, como mostra a Figura 12.

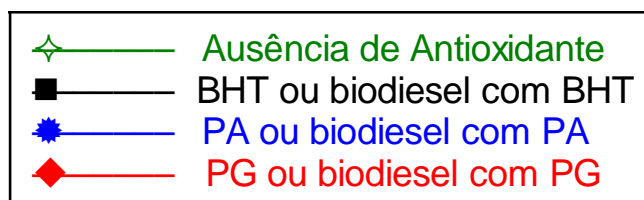


FIGURA 12 – Apresentação das cores e símbolos das legendas.

4.2.1 ANTIOXIDANTES

A Figura 13 mostra as curvas TG dos antioxidantes utilizados neste trabalho.

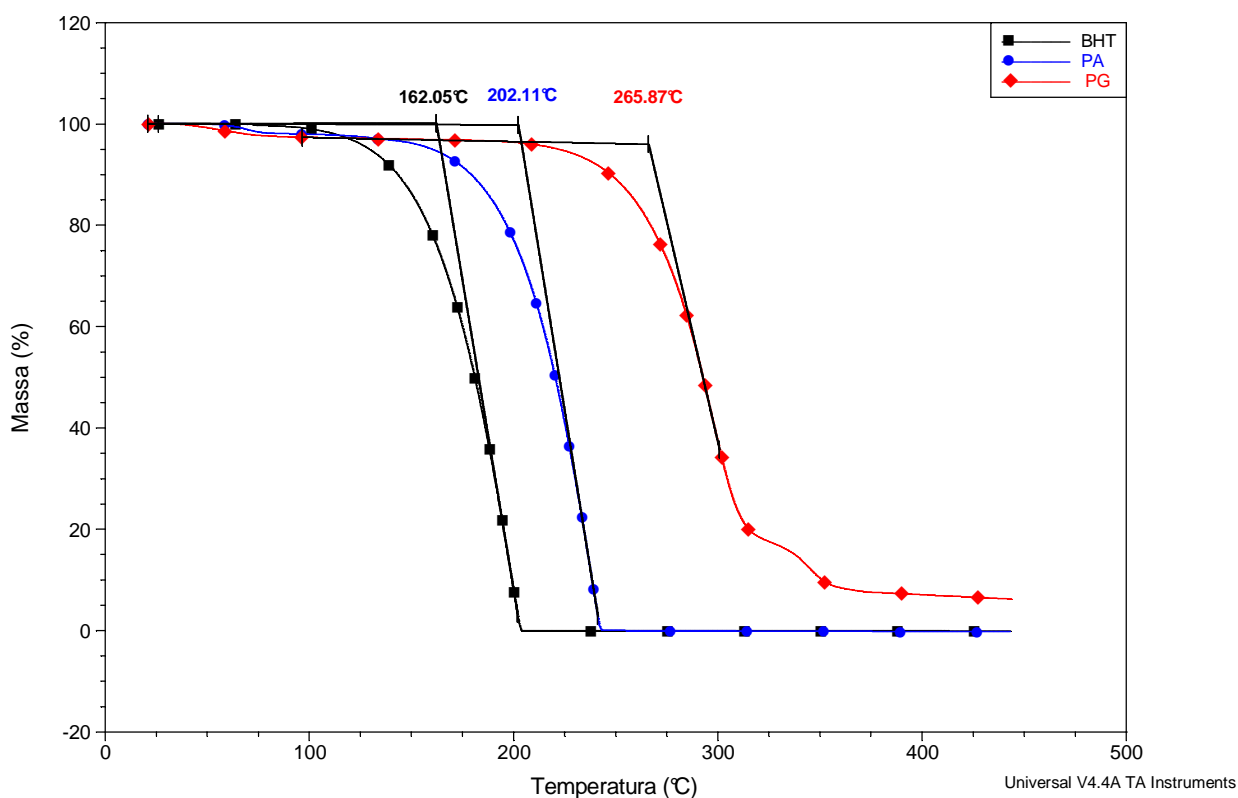


FIGURA 13 – Curvas TG dos antioxidantes BHT, PA e PG.

Nota-se que os três antioxidantes apresentam curvas termogravimétricas bem distintas, BHT com uma etapa de perda de massa de 99,99% na faixa de temperatura 53,93-204,12°C, PA com duas etapas sendo a primeira de 1,96% no intervalo de 43,21-89,57°C e a segunda de 97,98% no intervalo de 89,58-243,51°C e PG com três etapas de perda de massa sendo a primeira de 2,91% no intervalo de

32,75-136,26°C, a segunda de 79,63% no intervalo de 136,27-325,87°C e a terceira de 10,00% no intervalo de 325,88-381,22°C.

Pelas temperaturas ONSET da primeira etapa de perda de massa, que é a temperatura extrapolada do início do evento, e que neste caso representa a temperatura média de vaporização ou decomposição dos antioxidantes, define-se uma ordem de estabilidade térmica entre os antioxidantes: BHT < PA < PG.

Nota-se que embora os valores de massa molecular dos antioxidantes BHT e PG sejam próximos, estes dois antioxidantes apresentaram estabilidades térmicas bem diferentes. Isso pode ser explicado pelo fato de PG possuir um número maior de oxigênios em sua estrutura, o que implica no aparecimento de deslocamento de cargas em certas regiões da molécula, dipolos, o que contribui para o aumento de energia de ligação intermolecular, aumentando a estabilidade térmica. Tal fato também é a explicação do porquê o antioxidante PA apresentar uma estabilidade térmica maior que o BHT, embora sua massa molecular seja bem menor.

Nas próximas curvas termogravimétricas apresentadas, destaca-se o percentual da primeira perda de massa, pois essa perda é referente ao percentual de biodiesel que não sofreu decomposição térmica ou oxidativa no processo de envelhecimento. Para efeito de cálculo foi considerado como primeira etapa, a perda de massa ocorrida na faixa de temperatura do primeiro pico significativo da derivada primeira da massa em relação à temperatura.

4.2.2 BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

4.2.2.1 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL SEM TRATAMENTO

Na Figura 14 observa-se que a curva termogravimétrica do biodiesel de pinhão manso apresenta uma única etapa de perda de massa de 100% na faixa de temperatura 112,56-290,12°C, e que a adição de 1000ppm de antioxidantes não alterou o perfil das curvas, mas teve pequena influência na temperatura ONSET, que para os biodieseis representa a temperatura média de ebulição ou decomposição dos ésteres metílicos, sendo esta temperatura aproximadamente 220°C. Na Tabela 3 são mostrados os percentuais de perda de massa para os biodieseis de pinhão manso sem tratamento e suas temperaturas ONSET.

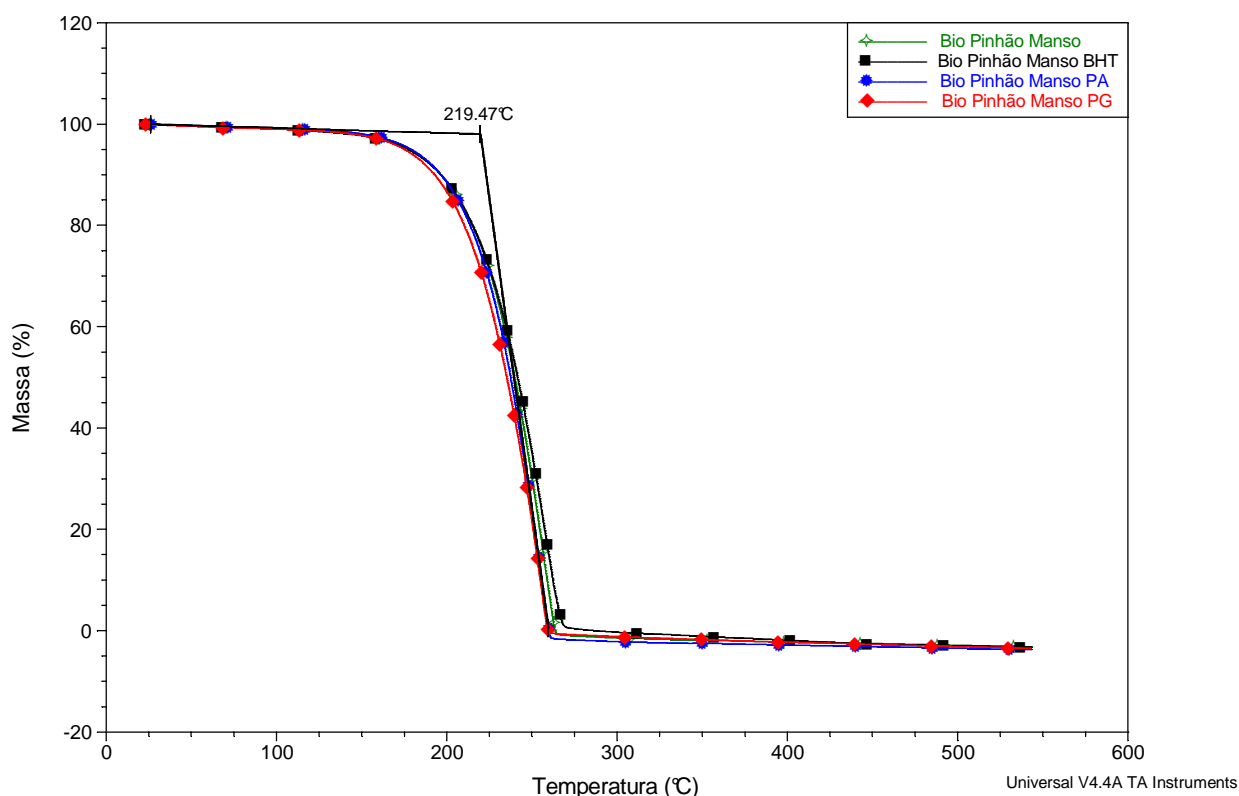


FIGURA 14 – Curvas TG biodiesel de pinhão manso sem tratamento.

TABELA 3 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso sem tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Pinhão Manso	100	220,55
Bio Pinhão Manso BHT	100	219,47
Bio Pinhão Manso PA	100	219,93
Bio Pinhão Manso PG	100	218,65

4.2.2.2 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 6 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 15 as curvas obtidas são distintas, apresentando mais de uma perda de massa provenientes da decomposição do biodiesel. É possível observar a influência dos antioxidantes através dos perfis das curvas. Os biodieseis contendo antioxidantes apresentaram curvas mais próximas entre si, com duas etapas de perda de massa bem definidas e percentuais da primeira perda de massa maiores do que o biodiesel sem antioxidantes. Embora o biodiesel sem antioxidantes aparentemente apresente duas etapas de perda de massa, pela DTG percebe-se que o pico que foi considerado como primeira etapa de perda de massa está se

desdobrando em dois, logo o este biodiesel já apresenta três etapas de perda de massa. Nota-se também a diminuição das temperaturas ONSET, o que demonstra a perda da estabilidade térmica dos biodieseis. Neste tempo de ensaio, destaca-se das demais, a curva do biodiesel com o antioxidante PA, que apresentou aproximadamente 94% de perda de massa na primeira etapa.

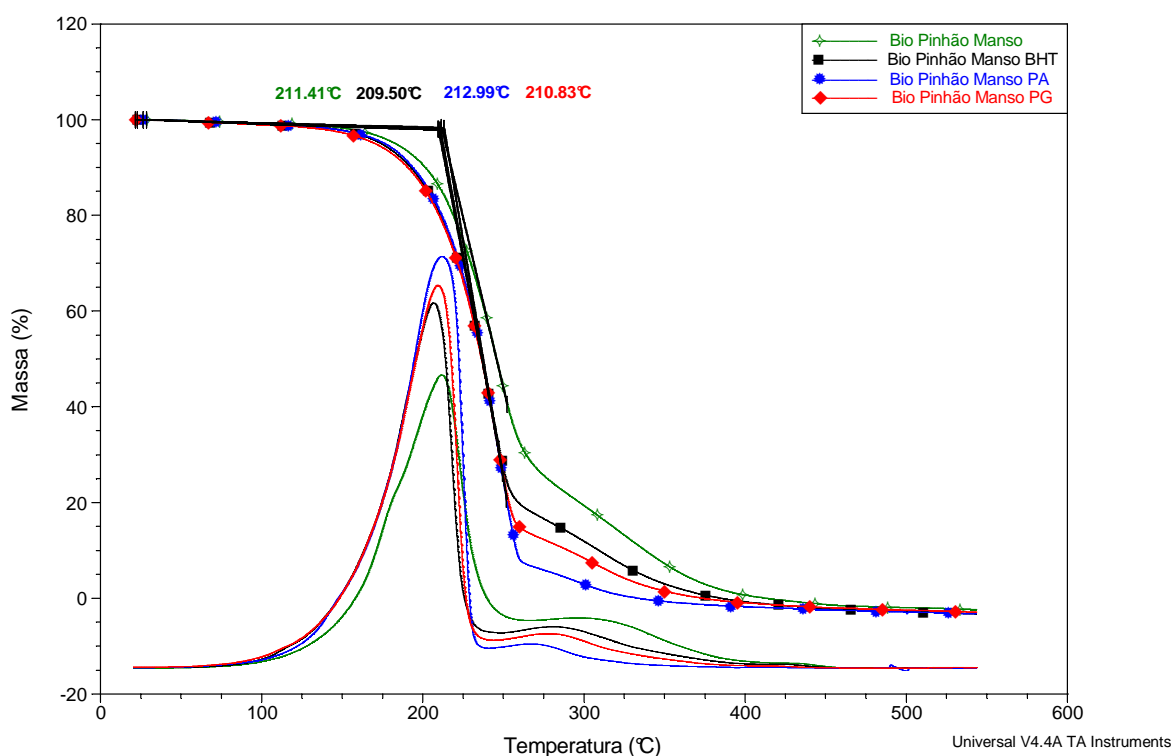


FIGURA 15 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 6 horas de tratamento.

Através da Tabela 4, pode-se definir uma ordem crescente de eficiência dos antioxidantes testados, BHT < PG < PA.

TABELA 4 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Pinhão Manso	79,66	211,41
Bio Pinhão Manso BHT	84,21	209,50
Bio Pinhão Manso PA	93,90	212,99
Bio Pinhão Manso PG	87,74	210,83

4.2.2.3 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 12 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 16 observa-se que as curvas obtidas apresentaram o mesmo comportamento da Figura 15. De acordo com os valores da Tabela 5, verifica-se que não houve alteração na ordem de eficiência dos antioxidantes.

Novamente observa-se que os perfis das curvas contendo antioxidantes estão mais próximos entre si, e que a temperatura ONSET para todos biodieseis diminuiu.

Neste tempo de ensaio destaca-se a aproximação entre as curvas dos biodieseis com os antioxidantes PA e PG e o afastamento da curva do biodiesel com BHT. Embora aparentemente todas as curvas apresentem três etapas de perda de massa, com auxílio da DTG percebe-se o desdobramento dos picos dessas etapas, sendo difícil definir um número exato de perdas de massas. Tal fato ocorre porque a degradação do biodiesel gera compostos com massa molecular semelhante. Na Figura 16 temos o exemplo da DTG do biodiesel com BHT. Essa degradação também justifica a alteração da temperatura ONSET.

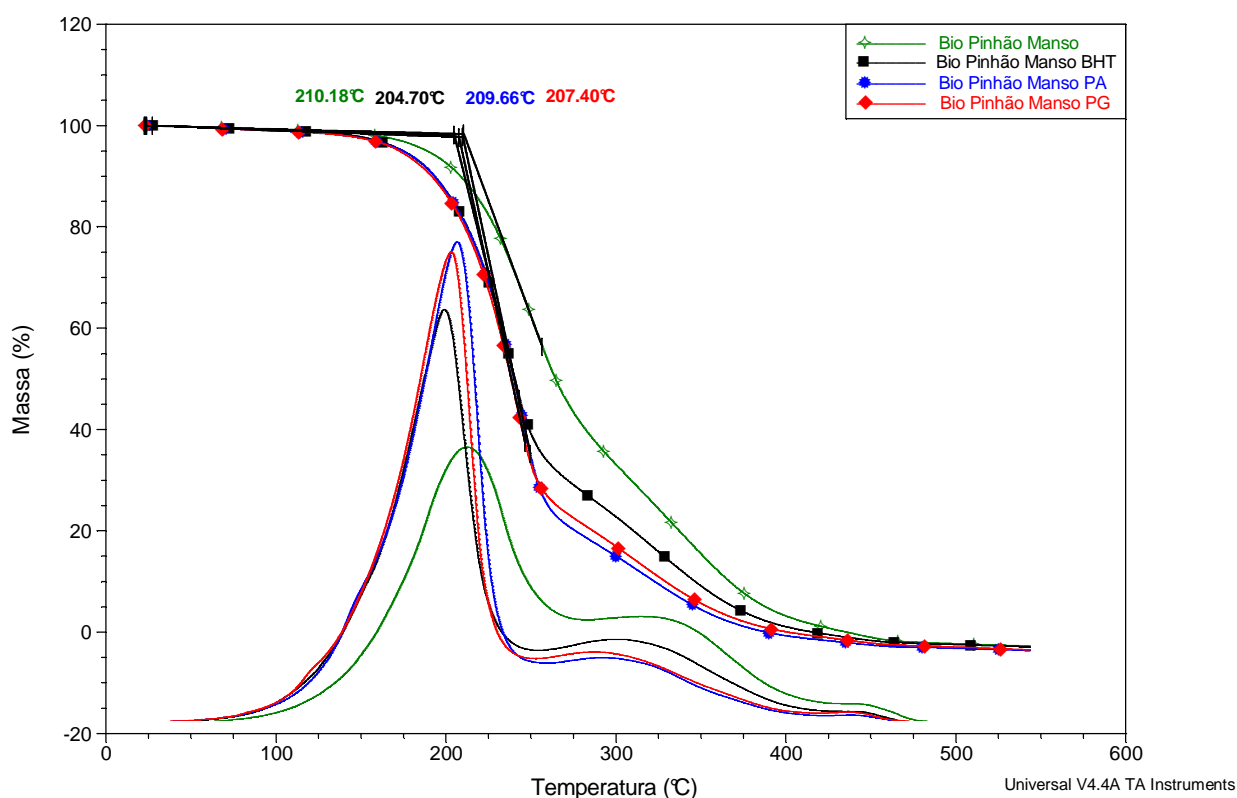


FIGURA 16 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 12 horas de tratamento.

TABELA 5 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Pinhão Manso	69,90	210,18
Bio Pinhão Manso BHT	73,23	204,70
Bio Pinhão Manso PA	82,63	209,66
Bio Pinhão Manso PG	79,29	207,40

4.2.2.4 TERMOGRAVIMETRIA DO BODIESEL COM 24 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 17 observa-se que as curvas obtidas apresentaram o mesmo comportamento das Figuras 15 e 16, e de acordo com os valores da Tabela 6 e das temperaturas ONSET, verifica-se que não houve alteração na ordem de eficiência dos antioxidantes.

Aparentemente todas as curvas apresentam três etapas de perda de massa, mas observando a DTG do biodiesel sem antioxidante (Figura 17), nota-se que é difícil definir o número de etapas de perdas de massas para os biodieseis.

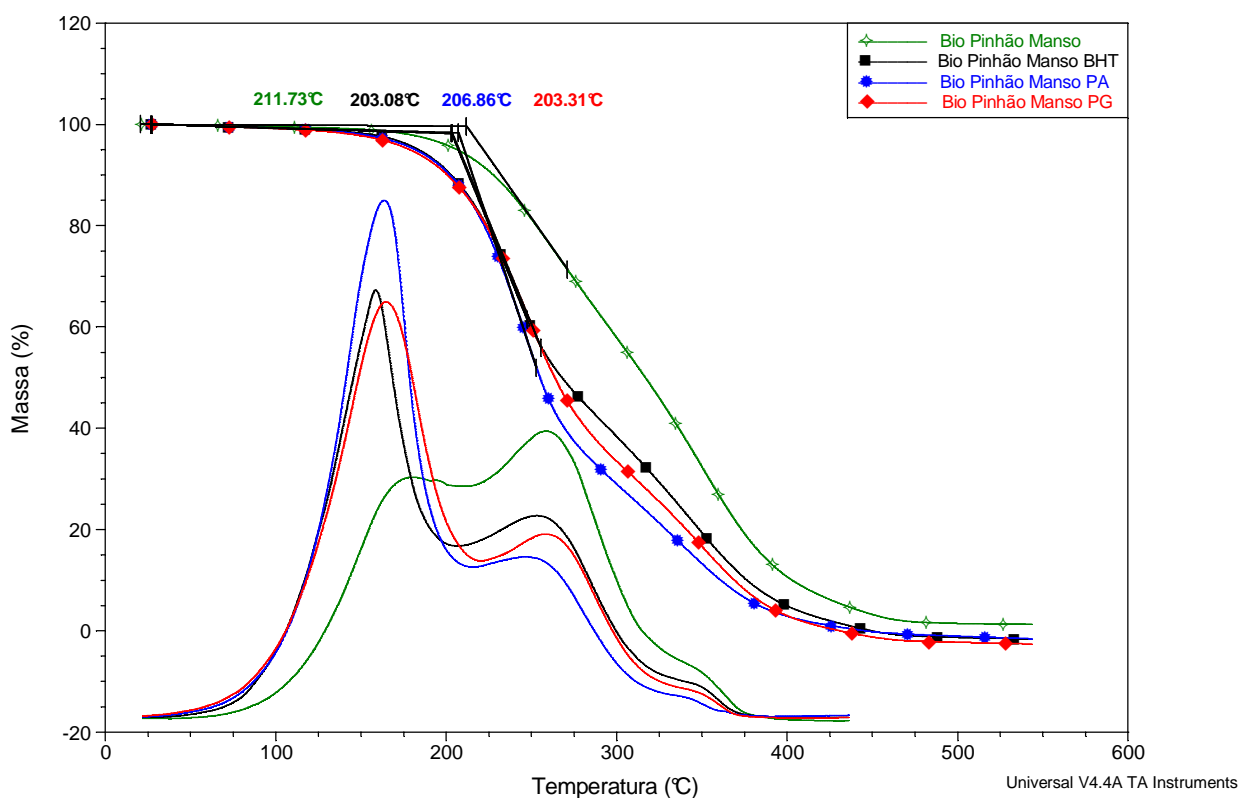


FIGURA 17 – Curvas TG/DTG biodiesel de pinhão manso com 24 horas de tratamento.

TABELA 6 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de pinhão manso com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Pinhão Manso	40,82	211,73
Bio Pinhão Manso BHT	59,38	203,08
Bio Pinhão Manso PA	71,96	206,86
Bio Pinhão Manso PG	69,10	203,31

A faixa de temperatura considerada como primeira etapa de perda de massa dos biodieseis tratados, manteve-se relativamente constante quando comparado com o biodiesel sem tratamento (aproximadamente 105-290°C), principalmente para os biodieseis com adição de antioxidantes e para os menores tempos de tratamento, pois essas condições apresentaram menores percentuais de degradação.

Com base nos percentuais da primeira etapa de perda de massa, e utilizando como referência o biodiesel sem antioxidantes, estimaram-se os valores de eficiência dos antioxidantes ensaiados para o biodiesel de pinhão manso (Tabela 7) utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{Eficiência} = 100 - [100 \times (\% \text{ de Degradação de Biodiesel com Antioxidante})]$$

% de Degradação de Biodiesel sem antioxidante

TABELA 7 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de pinhão manso.

Tratamento	Biodiesel	%Primeira Perda de massa	%Degradação	Eficiência %
Sem	Bio Pinhão Manso	100,0	0	–
	Bio Pinhão Manso BHT	100,0	0	–
	Bio Pinhão Manso PA	100,0	0	–
	Bio Pinhão Manso PG	100,0	0	–
06 horas	Bio Pinhão Manso	79,66	20,34	0
	Bio Pinhão Manso BHT	84,21	15,79	22,37
	Bio Pinhão Manso PA	93,90	6,10	70,01
	Bio Pinhão Manso PG	87,74	12,26	39,72
12 horas	Bio Pinhão Manso	69,90	30,10	0
	Bio Pinhão Manso BHT	73,23	26,77	11,06
	Bio Pinhão Manso PA	82,63	17,37	42,29
	Bio Pinhão Manso PG	79,29	20,71	31,20
24 horas	Bio Pinhão Manso	40,82	59,18	0,0
	Bio Pinhão Manso BHT	59,38	40,62	31,36
	Bio Pinhão Manso PA	71,96	28,04	52,62
	Bio Pinhão Manso PG	69,10	30,90	47,79

Analisando os dados apresentados na Tabela 7 pode-se estimar, relativamente ao biodiesel sem antioxidantes, a eficiência dos antioxidantes ensaiados. Nota-se que o antioxidante PA apresentou alta eficiência no período de tratamento de 6 horas, quando comparado aos demais antioxidantes, chegando a uma eficiência três vezes maior que o BHT. Nos demais tempos de tratamento, como observado através das curvas TG, o PA continua apresentando maior eficiência, porém com valores mais próximos do PG.

Para o pinhão manso as temperaturas ONSET dos biodieseis contendo antioxidante apresentaram comportamento esperado, ou seja, com aumento da degradação dos biodieseis houve diminuição da estabilidade térmica. Tal resultado acompanhou a tendência de eficiência calculada pelo percentual de perda de massa da primeira etapa. Essa análise, não foi observada de forma satisfatória para o biodiesel sem os antioxidantes, provavelmente por este apresentar alto grau de degradação, o que dificulta a marcação exata da faixa de temperatura para o cálculo da ONSET.

4.2.3 BIODIESEL DE NABO FORRAGEIRO

4.2.3.1 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL SEM TRATAMENTO

Na Figura 18 observa-se que a curva termogravimétrica do biodiesel de nabo forrageiro apresenta uma única etapa de perda de massa na faixa de temperatura 115,15-298,89°C, e que a adição de 1000ppm de antioxidantes não alterou o perfil das curvas, mas teve pequena influência na temperatura ONSET, sendo esta temperatura aproximadamente 228°C. A Tabela 8 mostra os percentuais de perda de massa para os biodieseis de nabo forrageiro sem tratamento e suas temperaturas ONSET.

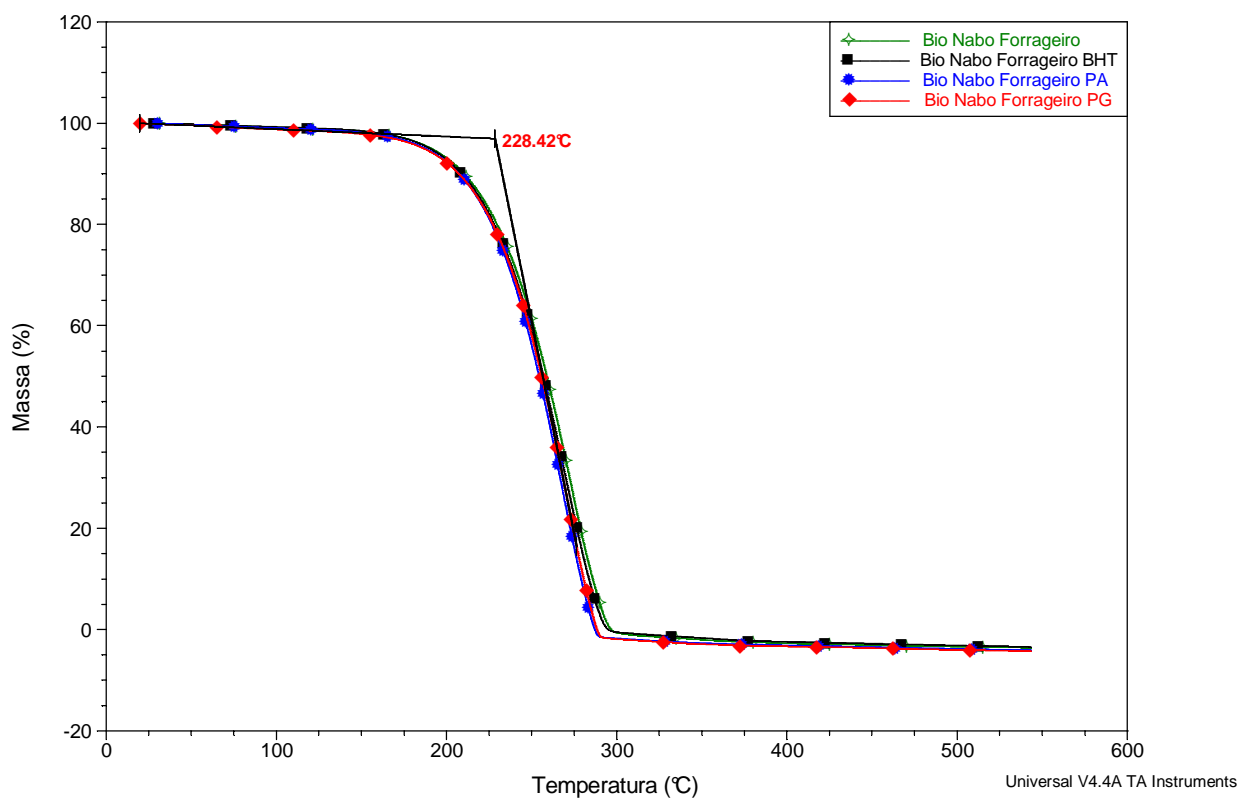


FIGURA 18 – Curvas TG biodiesel de nabo forrageiro sem tratamento.

TABELA 8 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro sem tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Nabo Forrageiro	100	228,97
Bio Nabo Forrageiro BHT	100	225,95
Bio Nabo Forrageiro PA	100	227,04
Bio Nabo Forrageiro PG	100	228,42

4.2.3.2 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 6 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 19 as curvas obtidas são distintas, sendo que somente o biodiesel sem antioxidantes, e os biodieseis contendo os antioxidantes BHT e PG apresentaram, aparentemente, três etapas de perda de massa provenientes de decomposição. Observa-se a diminuição da temperatura ONSET para os biodieseis com os antioxidantes, e aumento para o biodiesel sem antioxidantes. O biodiesel com o antioxidante PA apresentou o mesmo perfil da curva sem tratamento térmico, ou seja, uma única etapa de perda de massa.

As curvas do biodiesel sem antioxidante e com BHT apresentaram percentuais de primeira etapa de perda de massa semelhante, com diferença de apenas 1,14%. Pelas suas DTGs (Figura 19), observam-se desdobramentos dos picos, principalmente para o biodiesel sem antioxidante. Isso indica que a primeira etapa de perda de massa está acrescida de produtos de degradação. Tal fato justifica o aumento da temperatura ONSET do biodiesel sem antioxidante e indica que a diferença entre os percentuais da primeira etapa de perda de massa deve ser maior. Dessa forma, a eficiência do BHT e dos outros antioxidantes deve ser maior.

Na Tabela 9 são apresentados os valores da primeira etapa de perda de massa dos biodieseis e suas temperaturas ONSET. Com base nesta tabela, define-se uma ordem crescente de eficiência dos antioxidantes testados, $BHT < PG < PA$.

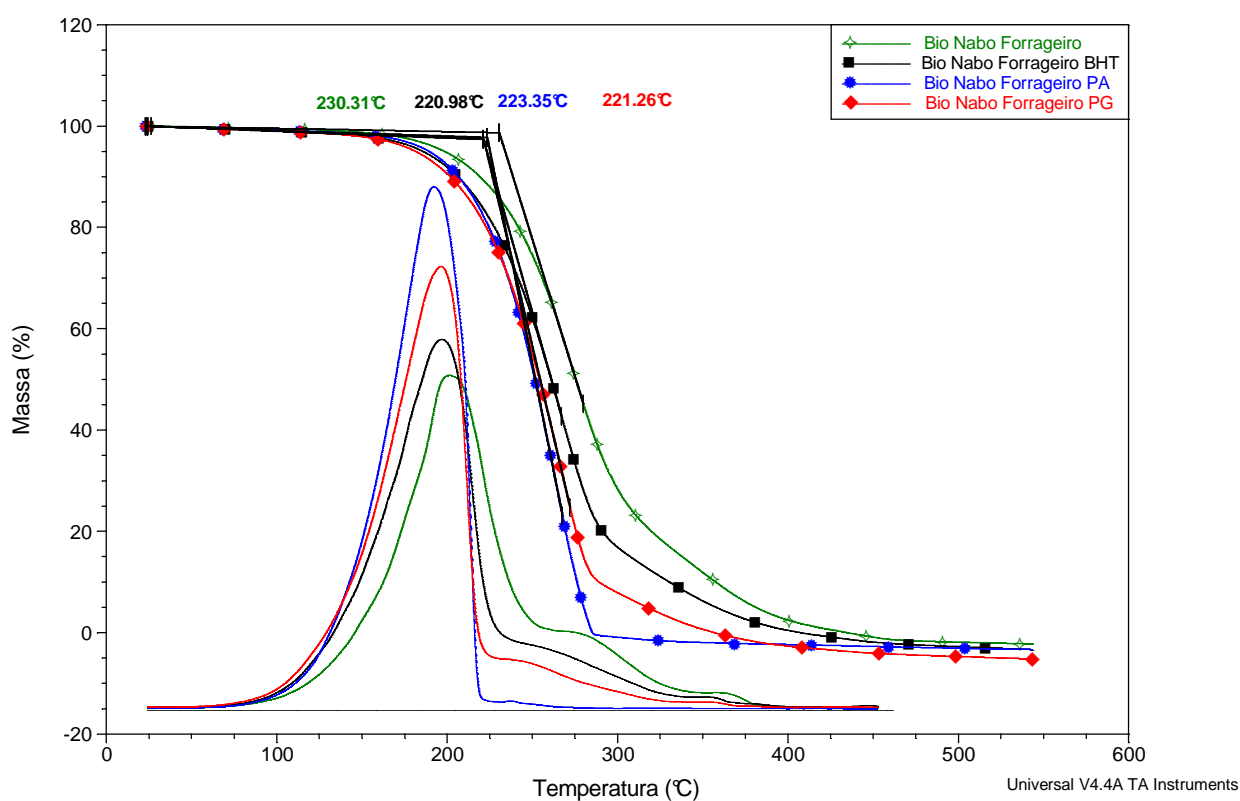


FIGURA 19 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 6 horas de tratamento.

TABELA 9 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Nabo Forrageiro	86,75	230,31
Bio Nabo Forrageiro BHT	87,89	220,98
Bio Nabo Forrageiro PA	100	223,35
Bio Nabo Forrageiro PG	93,80	221,26

As temperaturas ONSET dos biodieseis com antioxidante mostraram ordem de estabilidade térmica igual à ordem estabelecida pelos percentuais da primeira etapa de perda de massa.

4.2.3.3 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 12 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 20 observa-se que as curvas obtidas apresentaram o mesmo comportamento da Figura 19, e de acordo com os valores da Tabela 10 verificamos que não houve alteração na ordem de eficiência dos antioxidantes.

Analisando as curvas termogravimétricas do biodiesel de nabo forrageiro com 12 horas de tratamento observa-se que todas apresentam, aparentemente, três etapas de perda de massa, mas que principalmente a curva do biodiesel sem antioxidantes e a curva do biodiesel com BHT mostram desdobramentos e alargamento do primeiro pico da DTG. Nota-se também que a curva do biodiesel com BHT se aproximou da curva de biodiesel com o PG, o que demonstra um aumento na eficiência do antioxidante neste tempo de tratamento.

Na Tabela 10 são apresentados os valores da primeira etapa de perda de massa dos biodieseis e suas temperaturas ONSET. De forma geral, observa-se pequena diminuição nas temperaturas ONSET, se compararmos aos valores de 6 horas de tratamento. Com base nesta tabela, define-se uma ordem crescente de eficiência dos antioxidantes testados, $BHT < PG < PA$.

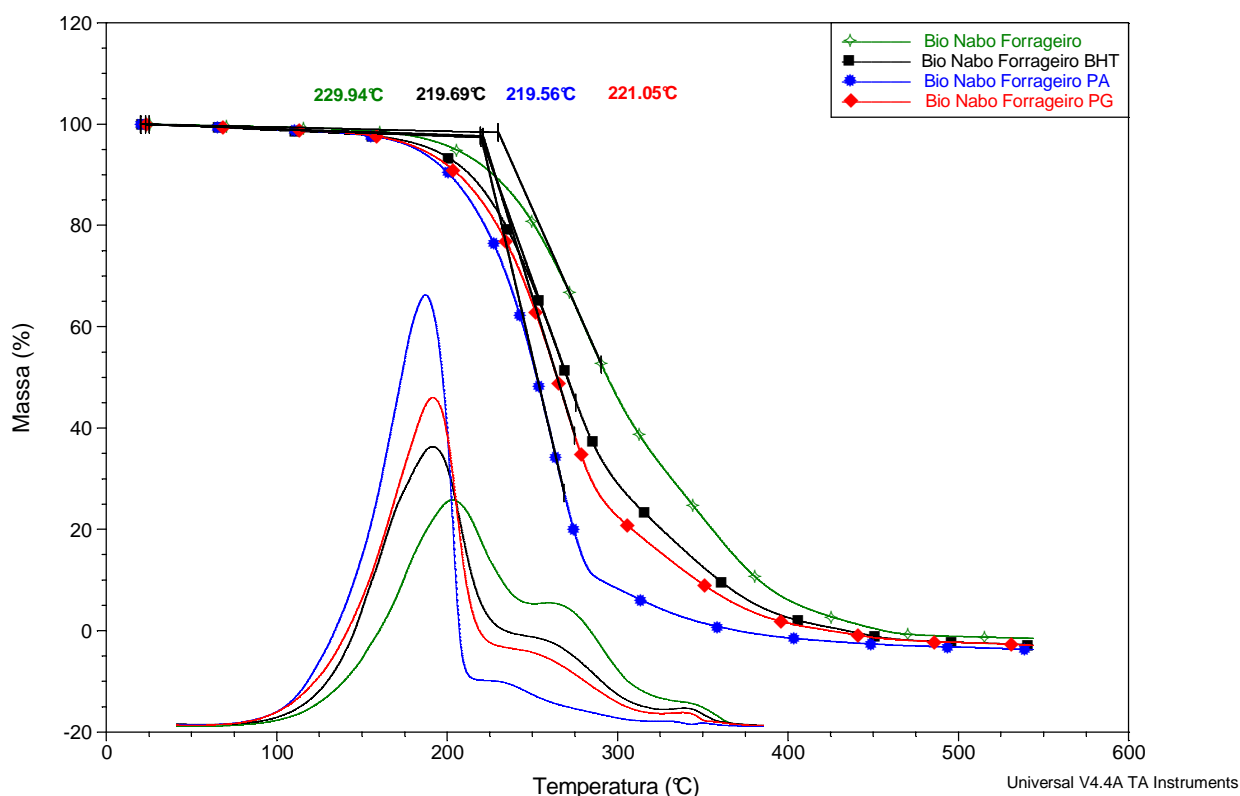


FIGURA 20 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 12 horas de tratamento.

TABELA 10 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Nabo Forrageiro	72,74	229,94
Bio Nabo Forrageiro BHT	81,12	219,69
Bio Nabo Forrageiro PA	92,49	219,56
Bio Nabo Forrageiro PG	84,60	221,05

4.2.3.4 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 24 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 21 observa-se que as curvas obtidas apresentaram o mesmo comportamento das Figuras 19 e 20, e de acordo com os valores da Tabela 11 verificamos que não houve alteração na ordem de eficiência dos antioxidantes.

Aparentemente todas as curvas apresentam três etapas de perda de massa, mas observando as DTGs do biodiesel com o BHT é difícil definir o número exato de etapas, dado o seu alto grau de degradação. Nota-se o aumento das temperaturas ONSET, principalmente para o biodiesel sem antioxidante e do biodiesel com o BHT,

os que apresentaram maiores percentuais de degradação. Apenas o biodiesel com o PG é que mostrou diminuição da temperatura ONSET.

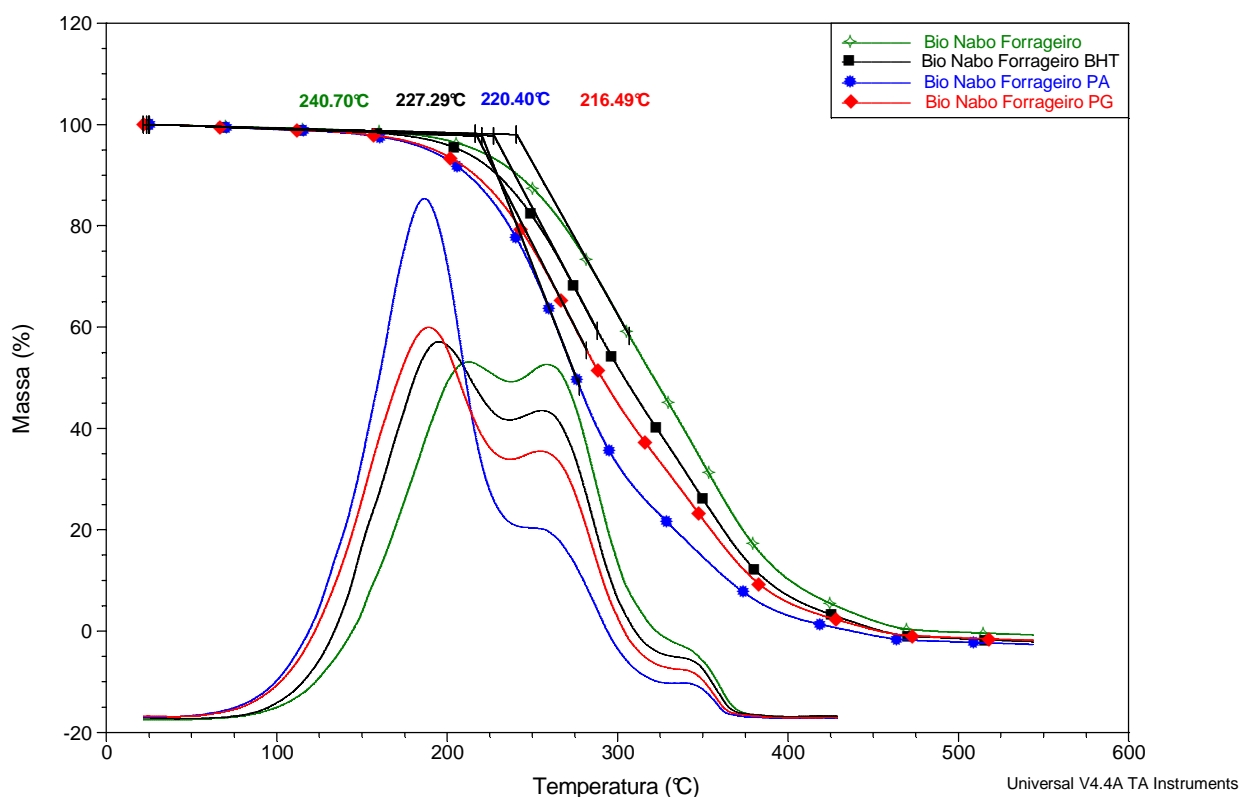


FIGURA 21 – Curvas TG/DTG biodiesel de nabo forrageiro com 24 horas de tratamento.

TABELA 11 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de nabo forrageiro com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Nabo Forrageiro	52,84	240,70
Bio Nabo Forrageiro BHT	61,23	227,29
Bio Nabo Forrageiro PA	81,76	220,40
Bio Nabo Forrageiro PG	66,84	216,49

Com base nos percentuais da primeira etapa de perda de massa, e utilizando como referência o biodiesel sem antioxidantes, estimou-se os valores de eficiência dos antioxidantes ensaiados para o biodiesel de nabo forrageiro (Tabela 12).

TABELA 12 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de nabo forrageiro.

Tratamento	Biodiesel	%Primeira Perda de massa	%Degradação	Eficiência %
Sem	Bio Nabo Forrageiro	100	0	–
	Bio Nabo Forrageiro BHT	100	0	–
	Bio Nabo Forrageiro PA	100	0	–
	Bio Nabo Forrageiro PG	100	0	–
06 horas	Bio Nabo Forrageiro	86,75	13,25	0
	Bio Nabo Forrageiro BHT	87,89	12,11	8,60
	Bio Nabo Forrageiro PA	100	0	100
	Bio Nabo Forrageiro PG	93,80	6,20	53,21
12 horas	Bio Nabo Forrageiro	72,74	27,26	0
	Bio Nabo Forrageiro BHT	81,12	18,88	30,74
	Bio Nabo Forrageiro PA	92,49	7,51	72,45
	Bio Nabo Forrageiro PG	84,60	15,4	43,51
24 horas	Bio Nabo Forrageiro	52,84	47,16	0
	Bio Nabo Forrageiro BHT	61,23	38,77	17,79
	Bio Nabo Forrageiro PA	81,76	18,24	61,32
	Bio Nabo Forrageiro PG	66,84	33,16	29,69

Analisando os dados da Tabela 12 podemos estimar, de forma relativa ao biodiesel sem antioxidantes, a eficiência dos antioxidantes ensaiados. Nota-se que o antioxidante PA apresentou alta eficiência em todos os períodos de tratamento, sendo que no período de 6 horas não se observou degradação do biodiesel. Neste mesmo período o PA mostrou ser quase duas vezes mais eficiente do que o PG, e quase doze vezes mais eficiente do que o BHT. A baixa eficiência relativa do BHT, pode estar relacionada a um possível erro na atribuição do valor da primeira etapa de perda de massa do biodiesel sem antioxidantes, pois, devido à degradação, é difícil diferenciar os eventos térmicos, mesmo utilizando os recursos de software, como a DTG. Nos demais tempos de tratamento, como observado através das curvas TG, o PA continua apresentando alta eficiência, quando comparado aos demais antioxidantes.

Para o nabo forrageiro as temperaturas ONSET dos biodieseis contendo antioxidantes não apresentaram comportamento que seguisse a ordem de degradação calculada pela primeira etapa de perda de massa. Isso só foi observado

para os biodieseis com tratamento de 6 horas, o que demonstra que os produtos de degradação deste biodiesel têm alta influência na sua estabilidade térmica.

4.2.4 BIODIESEL DE SOJA

4.2.4.1 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL SEM TRATAMENTO

Na Figura 22 observa-se que a curva termogravimétrica do biodiesel de soja apresenta uma única etapa de perda de massa na faixa de temperatura 114,08-263,03°C, e que a adição de 1000ppm de antioxidantes não alterou o perfil, mas teve uma influência nas temperaturas ONSET das curvas, sendo esta temperatura de 221,53°C para o biodiesel sem antioxidantes. A Tabela 13 mostra os percentuais de perda de massa para os biodieseis de soja sem tratamento e suas temperaturas ONSET, nota-se que os antioxidantes tiveram pequena influência nessas temperaturas.

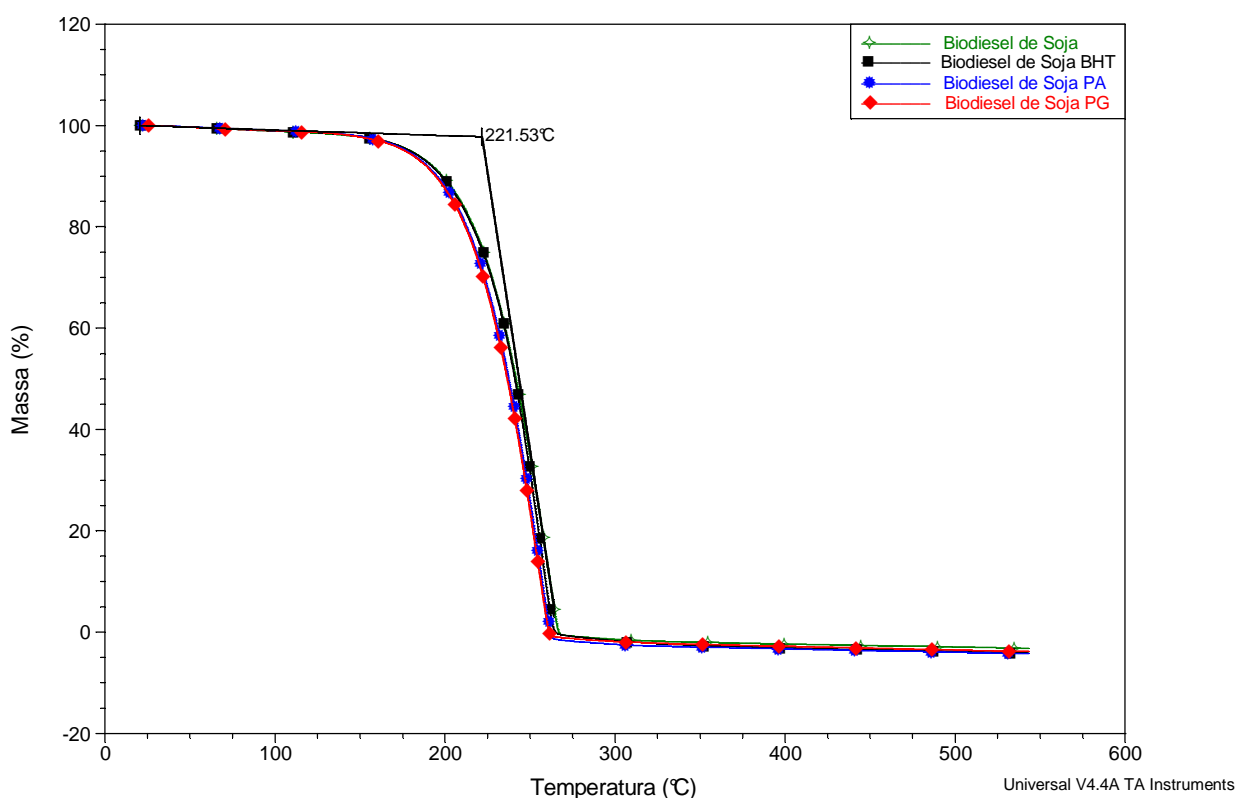


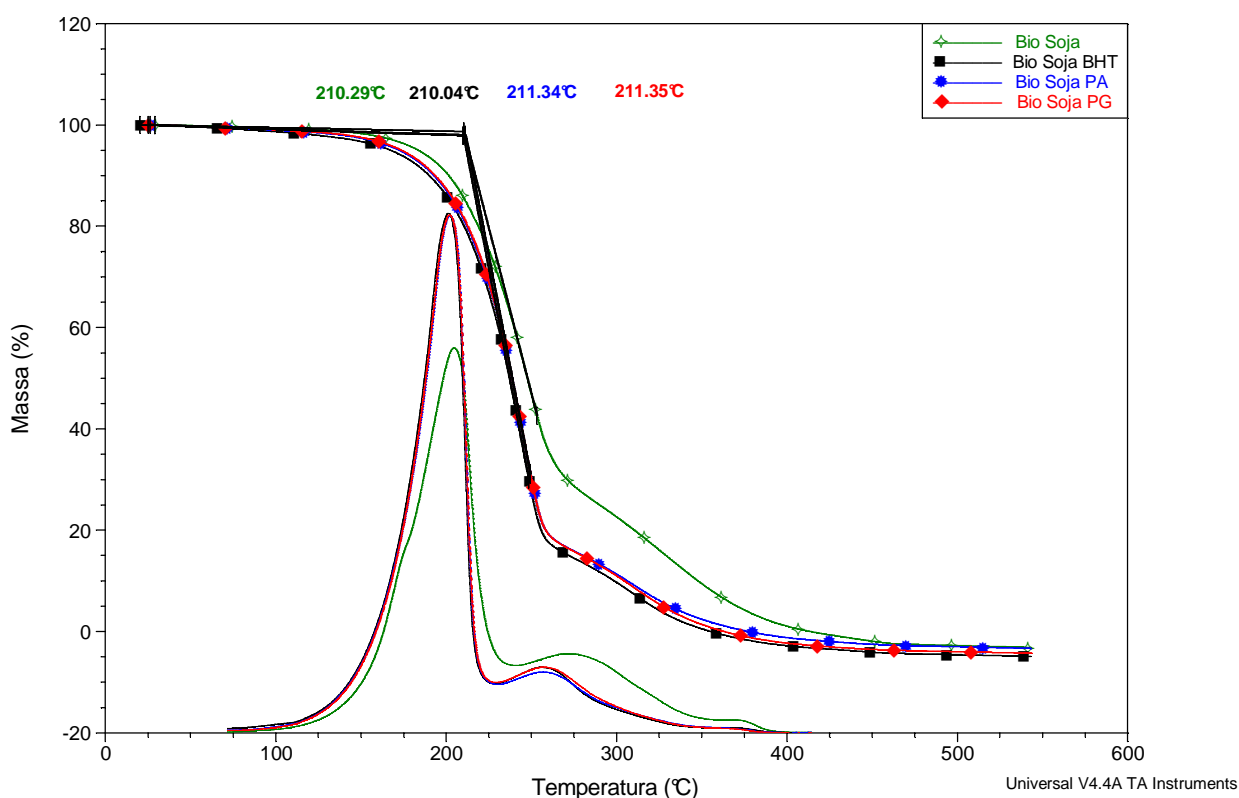
FIGURA 22 – Curvas TG biodiesel de soja sem tratamento.

TABELA 13 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja sem tratamento.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Soja	100	221,53
Bio Soja BHT	100	222,07
Bio Soja PA	100	217,75
Bio Soja PG	100	216,80

4.2.4.2 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 6 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 23 as curvas dos biodieseis que contém antioxidante são distintas apresentando duas etapas de perda de massa e aproximadamente mesma eficácia de ação antioxidante. Não se observam diferenças entre essas curvas. A curva do biodiesel sem antioxidantes se destaca das demais por estar deslocada para temperaturas mais elevadas, por apresentar quatro etapas de perdas de massas e menor percentual de perda na primeira etapa.

**FIGURA 23** – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 6 horas de tratamento.

Na Tabela 14 observa-se este fato com mais clareza, já que os percentuais da primeira perda de massa das amostras com antioxidante apresentam diferença máxima de 1,18% entre elas, bem próximo da margem de erro do equipamento (1,0%).

TABELA 14 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 6 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Soja	75,31	210,29
Bio Soja BHT	85,71	210,04
Bio Soja PA	84,79	211,34
Bio Soja PG	84,53	211,35

As temperaturas ONSET não apresentaram diferenças significativas entre si, mas quando comparadas à temperatura do biodiesel sem tratamento, devido à degradação, apresentaram diminuição de até 12°C.

4.2.4.3 TERMOGRAVIMETRIA DO BODIESEL COM 12 HORAS DE TRATAMENTO

Na Figura 24 observa-se que as curvas obtidas apresentaram o mesmo comportamento da Figura 23. Novamente apenas a curva do biodiesel sem antioxidantes é que apresentou comportamento diferente, apresentando três regiões de perda de massa com vários eventos, como pode ser observado nas suas DTGs, e deslocamento da curva para temperaturas maiores.

Na Tabela 15 são apresentados os valores da primeira etapa de perda de massa dos biodieseis e suas temperaturas ONSET. De forma geral, observa-se pequena diminuição nas temperaturas ONSET dos biodieseis com antioxidantes e diminuição de aproximadamente 10°C para o biodiesel sem antioxidantes, se compararmos aos valores de 6 horas de tratamento.

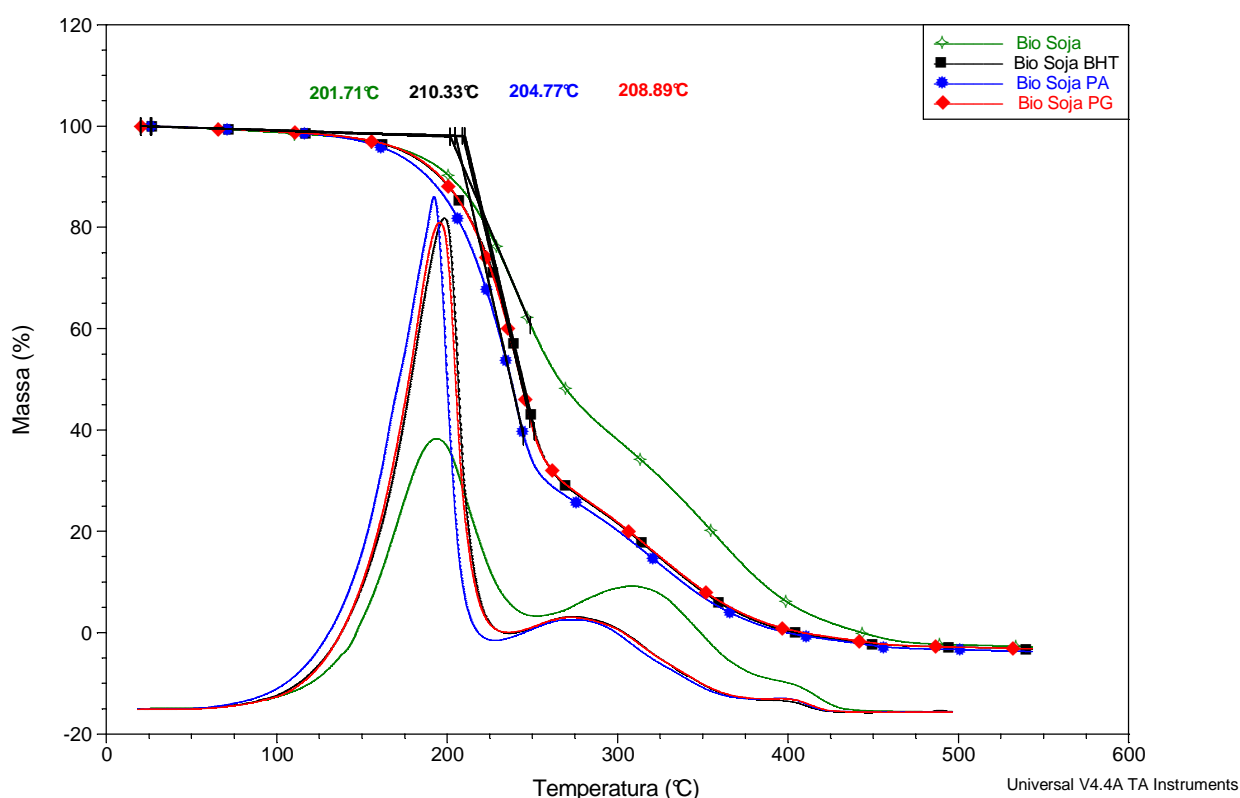


FIGURA 24 – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 12 horas de tratamento.

TABELA 15 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 12 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Soja	62,05	201,71
Bio Soja BHT	74,69	210,33
Bio Soja PA	74,40	204,77
Bio Soja PG	74,23	208,89

4.2.4.4 TERMOGRAVIMETRIA DO BIODIESEL COM 24 HORAS DE TRATAMENTO

As curvas da Figura 25 apresentaram o mesmo comportamento das Figuras 23 e 24, não sendo visualizadas diferenças entre as curvas dos biodieseis com antioxidantes. Dado o seu alto grau de degradação é difícil definir o número exato de etapas de perda de massa para o biodiesel sem antioxidantes, porém, observam-se pelo menos três regiões de perdas de massas.

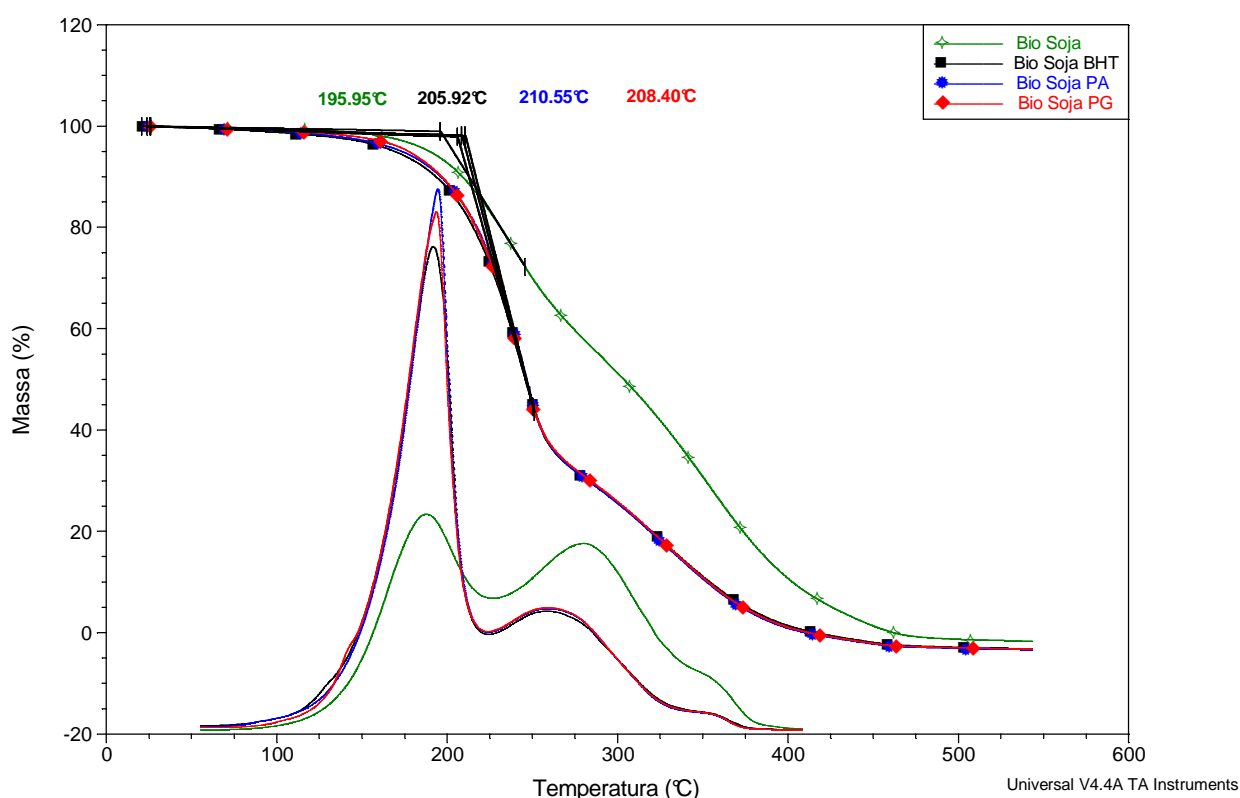


FIGURA 25 – Curvas TG/DTG biodiesel de soja com 24 horas de tratamento.

Na Tabela 16 observa-se novamente que não há diferença entre os percentuais da primeira perda de massa dos biodieseis com antioxidante, já que a diferença entre esses percentuais encontram-se dentro da margem de erro do equipamento (1%).

TABELA 16 – % da Primeira perda de massa para o biodiesel de soja com 24 horas de tratamento e temperaturas ONSET.

Biodiesel	%	ONSET °C
Bio Soja	44,34	195,95
Bio Soja BHT	70,21	205,92
Bio Soja PA	70,15	210,55
Bio Soja PG	69,76	208,40

Pelas temperaturas ONSET observa-se alteração na ordem de estabilidade térmica dos biodieseis, se compararmos aos valores de 12 horas de tratamento.

Com base nos percentuais da primeira etapa de perda de massa, e utilizando como referência o biodiesel sem antioxidante, estimou-se os valores de eficiência dos antioxidantes ensaiados para o biodiesel de soja (Tabela 17).

TABELA 17 – Cálculos da eficiência dos antioxidantes para o biodiesel de soja.

Tratamento	Biodiesel	%Primeira Perda de massa	%Degradação	Eficiência %
Sem	Bio Soja	100	0	–
	Bio Soja BHT	100	0	–
	Bio Soja PA	100	0	–
	Bio Soja PG	100	0	–
06 horas	Bio Soja	75,31	24,69	0
	Bio Soja BHT	85,71	14,29	42,12
	Bio Soja PA	84,79	15,21	38,40
	Bio Soja PG	84,53	15,47	37,34
12 horas	Bio Soja	62,05	37,95	0
	Bio Soja BHT	74,69	25,31	33,31
	Bio Soja PA	74,40	25,60	32,54
	Bio Soja PG	74,23	25,77	32,09
24 horas	Bio Soja	44,34	55,66	0
	Bio Soja BHT	70,21	29,79	46,48
	Bio Soja PA	70,15	29,85	46,37
	Bio Soja PG	69,76	30,24	45,67

Diferentemente dos outros biodieseis estudados, o biodiesel de soja não apresentou diferença significativa quanto à ação dos antioxidantes testados. Embora a ordem de estabilidade térmica tenha se alterado com o passar do tempo de tratamento, tais resultados podem não demonstrar a realidade, pois os valores da primeira etapa de perda de massa para os biodieseis testados se encontram muito próximos do erro do equipamento.

Para definirmos uma ordem de prioridade para os antioxidantes testados no biodiesel de soja, temos que levar em consideração outros fatores importantes como solubilidade e preço dos antioxidantes.

Assim, a partir da análise desses três parâmetros, eficiência, solubilidade e preço, apresenta-se uma ordem de prioridade para os antioxidantes testados, PG < PA < BHT.

4.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho dos biodieseis de soja, pinhão manso e nabo forrageiro, apresentaram o mesmo padrão, ou seja, bandas de absorção nos mesmos comprimentos de onda, mesmo após o processo de envelhecimento. Observam-se diferenças apenas nas intensidades de algumas bandas que se alteraram de acordo com o tempo do tratamento de envelhecimento. Portanto, será apresentado detalhadamente apenas os espectros do biodiesel de nabo forrageiro envelhecido com o antioxidante BHT, onde observamos claramente essas alterações. Os demais espectros encontram-se nos anexos.

Em todos os espectros (Figuras 26 e as demais nos anexos) foram observadas bandas de baixa intensidade na região de 3010cm^{-1} , referente ao estiramento de hidrogênio ligado a carbono insaturado por ligação dupla ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$). Observa-se bandas intensas na região de 2923 e 2853cm^{-1} , referentes à deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, da ligação $\text{C}-\text{H}$ e na região entre 1735 a 1742cm^{-1} , referente a deformação axial do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), característico dos ésteres. Os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam um padrão com três bandas próximas a 1250 , 1205 e 1175cm^{-1} , sendo esta última mais intensa. Este padrão foi observado nos comprimentos de onda aproximados a 1245 , 1195 e 1170cm^{-1} e referem-se a deformação axial assimétrica da ligação $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$. A banda observada em aproximadamente 1015cm^{-1} representa a deformação axial assimétrica da ligação $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ de éster. A banda em 721cm^{-1} refere-se a deformação angular fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ de carbonos insaturados.

Na Figura 26 observa-se, com o aumento do tempo de tratamento, a diminuição das intensidades das bandas em 3007 e 721cm^{-1} , o que representa a diminuição do número de duplas ligações, característico no processo de oxidação do biodiesel.

Pode-se observar também, que com o aumento do tempo do tratamento, ocorre aumento na intensidade das bandas na região de 1400 a 750cm^{-1} que pode ser atribuído à formação de compostos oxigenados ($\text{C}-\text{O}$) provenientes do processo oxidativo.

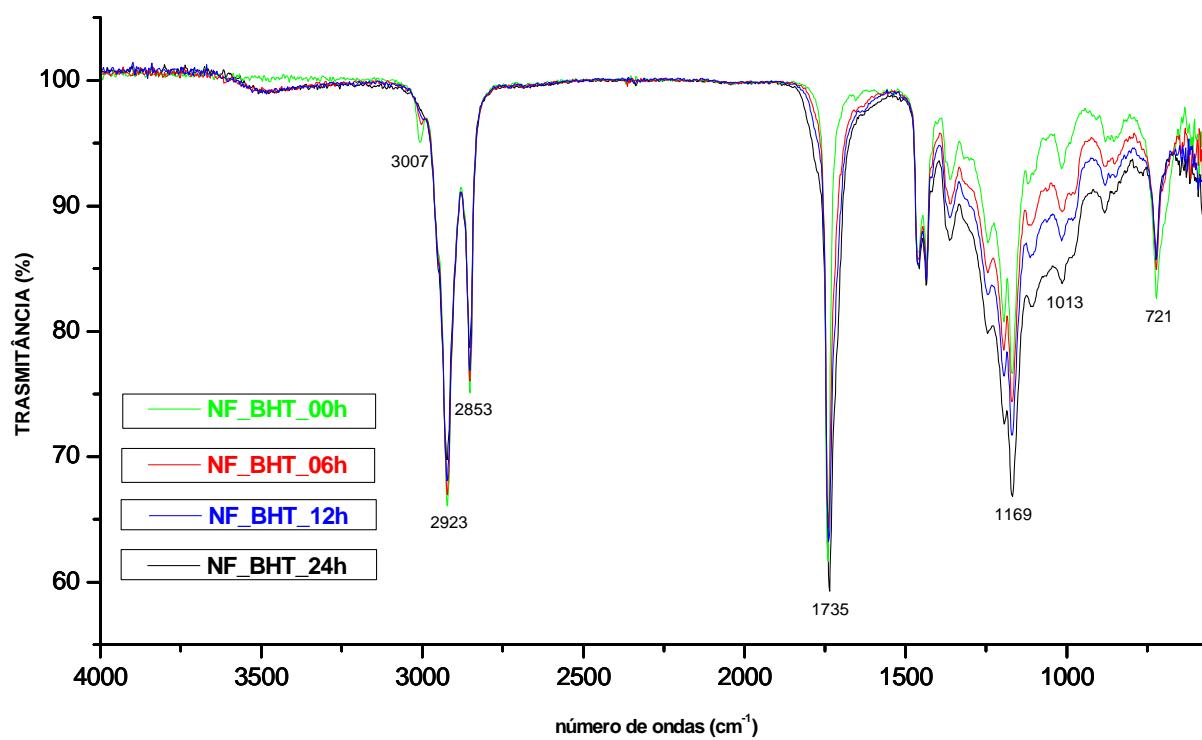


FIGURA 26 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante BHT.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os óleos de pinhão manso e nabo forrageiro mostraram-se aptos para a reação de transesterificação, com rendimentos próximos do óleo de soja. Através da caracterização físico-química dos biodieseis, constatou-se que os parâmetros testados atenderam à legislação da ANP.

Os biodieseis foram envelhecidos em tratamento com fluxo de ar e calor (150°C), sendo possível observar visualmente a influência dos antioxidantes, em parâmetros como viscosidade e coloração, principalmente após 24 horas de tratamento.

As curvas termogravimétricas dos biodieseis sem antioxidantes mostraram que dos três biodieseis estudados o de nabo forrageiro apresentou maior temperatura média de ebulição dos ésteres de ácidos graxos, o que era esperado, pois sua composição química contém elevado teor de ácido erúico (C22:1), aproximadamente 15%.

As curvas termogravimétricas dos biodieseis após tratamento com ar e calor apresentaram maiores números de etapas de perda de massas, mesmo os biodieseis com antioxidantes, sendo que o número de etapas aumentou de acordo com o aumento do tempo de tratamento. Isso sugere a formação de compostos de degradação intermediários de diferentes massas moleculares.

As curvas termogravimétricas dos biodieseis contendo antioxidantes após o tratamento de envelhecimento apresentaram números menores de etapas de perda de massas, quando comparados aos biodieseis sem antioxidantes, demonstrando que os antioxidantes foram capazes de retardar a degradação dos biodieseis.

Os espectros de infravermelho dos biodieseis com ou sem adição dos antioxidantes, com ou sem tratamento, apresentaram bandas de absorção em comprimentos de onda muito semelhantes, sendo observada diferença apenas na intensidade de algumas bandas que se alteraram de acordo com o tempo do tratamento oxidativo.

Todos os espectros de infravermelho apresentaram bandas de absorção de baixa intensidade na região de 3010cm^{-1} , referente ao estiramento de hidrogênio ligado a carbono insaturado por ligação dupla ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), e com o passar do tempo de tratamento esta banda diminuiu de intensidade, o que representa a diminuição do número de duplas ligações, característico do processo de oxidação do biodiesel.

Para cada biodiesel foi estimado uma ordem de eficiência dos antioxidantes, baseado principalmente nas análises das curvas termogravimétricas e parâmetros como solubilidade e preço de mercado, encontrando as seguintes ordens:

Biodiesel de Pinhão Manso – BHT < PG < PA.

Biodiesel de Nabo Forrageiro – BHT < PG < PA.

Biodiesel de Soja – PG < PA < BHT.

A alteração na ordem de eficiência dos antioxidantes deve-se ao fato dos biodieseis apresentarem diferenças significativas na composição química.

Através das curvas termogravimétricas não foram observadas diferenças significativas na ação dos antioxidantes para o biodiesel de soja. Tal fato deve-se provavelmente pelo alto teor de insaturações deste biodiesel, principalmente a presença de metilenos *bis*-alílicos.

Como perspectivas futuras são propostas as seguintes ações como trabalhos de continuidade:

Ajustar a temperatura do tratamento de envelhecimento para 110°C e obter alíquotas com menores tempos, 2, 4, 6 e 8 horas.

Diminuir a concentração dos antioxidantes ensaiados.

Testar novas matrizes de biodiesel e outros antioxidantes.

Utilizar ferramentas Quimiométricas para avaliar a decomposição dos biodieseis nos espectros de infravermelho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução nº 7, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União, 20 de março de 2008. Seção 1, p. 37-38.

ANP. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (barris equivalentes de petróleo). 2011. Disponível em: www.anp.gov.br/?dw=8739. Acessado em: 09 de fevereiro de 2012.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R. ; CHAVES, M. H. Caracterização do óleo e biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007. p. 1-6.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. Biodiesel metílico de *Dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. *Quim. Nova*, 33, n. 8, 1671-1676, 2010.

ARAÚJO, J.M.A. Química de alimentos: teórica e prática. 4ª Ed. Viçosa, MG: Editora UFV, 2008. 592 p.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca* L.) como alternativa para o semi-árido brasileiro. *Rev. Brás. Ol. Fibras*. 8, n. 1, 789-799, 2004.

BIODIESELBR.COM. Soja. Disponível em: www.biodieselbr.com/plantas/soja/soja.htm. Acessado em: 04 de fevereiro de 2012.

BRASI, L. A. C. S.; DENUCCI, S.; PORTAS, A. A. Nabo – adubo verde, folhagem e bioenergia. 2008. Artigo em Hypertexto. Disponível em: www.infobibos.com/Artigos/2008_2/nabo/index.htm. Acessado em: 25 de janeiro de 2012.

CARNIELLI, F. O combustível do futuro. 2003. Disponível em: www.ufmg.br/boletim/bol1413/quarta.shtml. Acessado em 24 de janeiro de 2012.

DALL'AGNOL, A. Por que fazemos biodiesel de soja. Disponível em: www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm. Acessado em: 03 de fevereiro de 2012.

DAMBISKI, L. Síntese de Biodiesel de Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 14 de dezembro de 2007.

DANTAS, M. B.; VASCONCELOS, A. F. F.; FILHO, M. G. R.; ALMEIDA, A. A. F.; ROSENHAIM, R.; SILVA, M. C. D.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; CAVALCANTI, E. H. S.; SOUZA, A. G. Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa de Biodiesel Etílico de Milho por meio de Técnicas Termoanalíticas. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília - DF. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

DUNN, R. O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2, 304-318, 2008.

DUNN, R.O. Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl Ester by oil stability index (OSI). *JAOCS*, 82, 381-387, 2005.

EMBRAPA, 2012a. A soja. Disponível em: www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=22&cod_pai=16. Acessado em: 03 de fevereiro de 2012.

EMBRAPA, 2012b. 020175091116-pinhao-manso.jpg. Disponível em: www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=com-tecnologia-pinhao-manso-supera-tres-vezes-soja-fabricacao-biodiesel&id=020175091116. Acessado em: 24 de janeiro de 2012.

EMBRAPA, 2012c. image_mini.jpg. Disponível em: www.embrapa.br/imprensa/noticias/2008/junho/5a-semana/embrapa-apresenta-programa-de-p-di-em-pinhao-manso/. Acessado em: 24 de janeiro de 2012.

EMBRAPA, 2012d. A soja no Brasil. Disponível em: www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm. Acessado em: 04 de fevereiro de 2012.

EMBRAPA, 2012e. image.jpg. www.embrapa.br/imprensa/noticias/2010/novembro/1a-semana/aprosoja-abrange-e-embrapa-lancam-programa-soja-livre/image/image_view_fullscreen. Acessado em: 04 de fevereiro de 2012.

EMBRAPA, 2012f. Soja em números, (safra 2010/2011). Disponível em: www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=294&cod_pai=16. Acessado em: 04 de fevereiro de 2012.

GHASSAN, T.; MOHAMAD, I.; ALI, O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*, 23, 285-293, 2003.

GOES, T. ARAÚJO, M. MARRA, R. Biodiesel e sua sustentabilidade. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2010. Disponível em: www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf. Acessado em: 08 de fevereiro de 2012.

HAINES, P.J. Thermal methods of analysis principles, applications and problems. 1ª Ed. London: Blackie, 1995, 286 p.

Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-químicos para análise de alimentos. Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel*, 90, 2045-2050, 2011.

KARAVALLAKIS, G.; STOURNAS, S. Impact os antioxidant additives on the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Energy Fuels*, 24, 3682-3686, 2010.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Tech*, 86, 1059-1070, 2005.

KOH, M. Y.; GHAZI, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2240-2251, 2011.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel*, 85, 867-870, 2006.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 10, 248-268, 2006.

Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional - ano base 2010, 2011. Disponível em: ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf. Acessado em: 08 de fevereiro de 2012.

MITTELBACH, M.; SCHÖBER, S. The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel. *JAOCS*, 80, n. 8, 817-823, 2003.

Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Disponível em: <http://abratec1.tempsite.ws/abratec/?m=documentos>. Acessado em 15 de janeiro de 2012.

PEIXOTO, A. R. Plantas oleaginosas arbóreas. São Paulo: Nobel, 1973. 284p.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova*, 29, n. 4, 755-760, 2006.

ROCHA, J. T. C. Emprego de espectrometria no infravermelho e métodos quimiométricos para a identificação e quantificação de petróleos a partir de misturas de frações de diesel. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. 122 p.

SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S.; BAIER, A. C.; TOMM, G. O. Principais forrageiras para integração lavoura-pecuária, sob plantio direto, nas regiões planalto e missões do Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2005. 142p.

SANTOS, N. A.; TAVARES, M. L. A.; ROSENHAIM, R.; SILVA, F. C.; FERNANDES JÚNIOR, V.J.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. *J. Therm. Anal. Cal.*, 87, n. 3, 649-652, 2007.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SARIN, K.; MALHOTRA, R. K. Oxidation stability of palm pethyl ester: effect of metal contaminants and antioxidants. *Energy Fuels*, 24, 2652-2656, 2010.

SEPROTEC. [cobertura_NABO_FORRAGEIRO_COMUM.jpg](http://www.seprotec.com.br/produtos_cobertura_nabo.jpg). Disponível em: www.seprotec.com.br/produtos_cobertura_nabo.asp. Acessado em: 25 de janeiro de 2012.

SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91, 205-210, 2010.

SILVA, H. K. T. A.; CARVALHO, F. C.; SILVA, E. F. B.; NASCIMNTO, T. A.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; ARAÚJO, A. S. Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel metílico obtido de diferentes oleaginosas. In: VII Congresso Brasileiro de Análises Térmicas e Calorimetria, 2010, São Pedro-SP. Anais do Congresso Brasileiro de Análises Térmicas e Calorimetria, 2010. p. 1-5.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª Ed. Tradução Ricardo Bicca de Alemcastro. Rio de Janeiro, LTC, 2007. 490 p.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-mansão, nabo-forrageiro e crambe. Pesq. agropec. bras., 44, n. 10, 1328-1335, 2009.

STUART, B. Modern infrared spectroscopy. 1ª Ed. Chichester, England: Editora John Wiley & Sons Ltd, 1996. 180 p.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. Quim. Nova, 32, n. 3, 768-775, 2009.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT, J. E. T.; YUSOFF, M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index method. Food Chemistry, 76, 385-389, 2002.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C., Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. Fuel, 87, 2286-2295, 2008.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. Fuel Process Tech, 86, 1097-1107, 2005.

7 ANEXOS

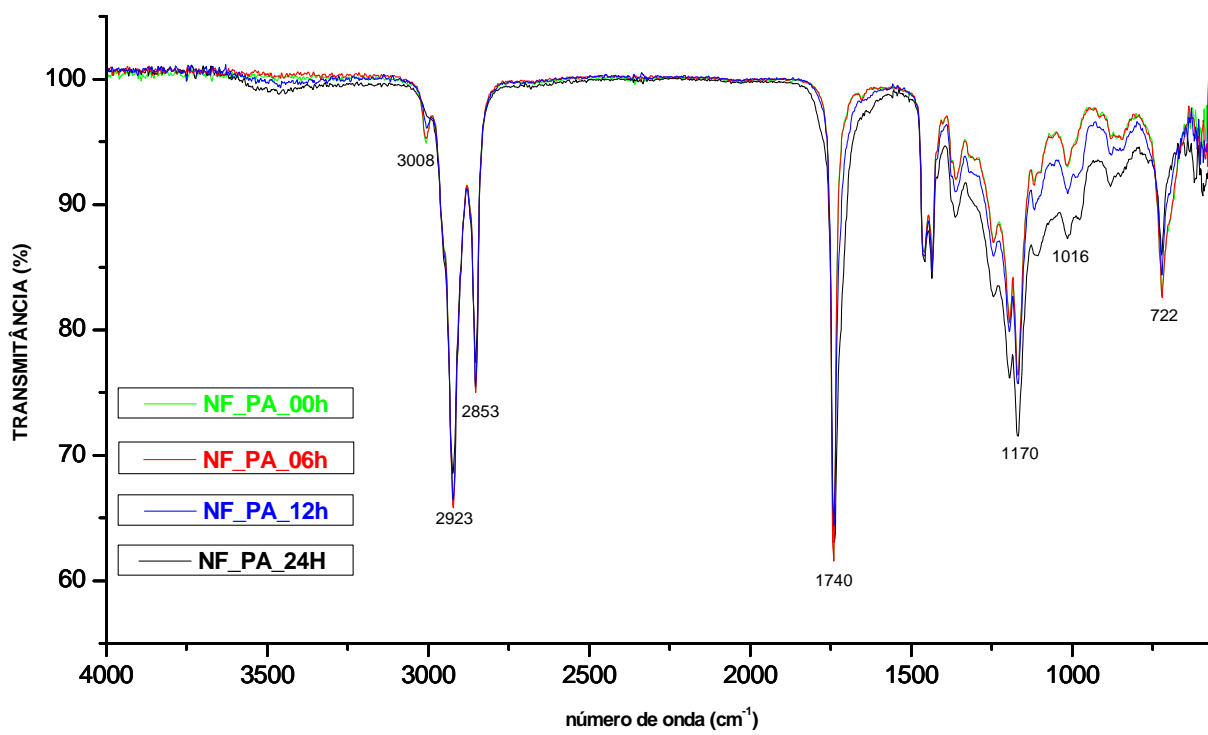


FIGURA 27 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante PA.

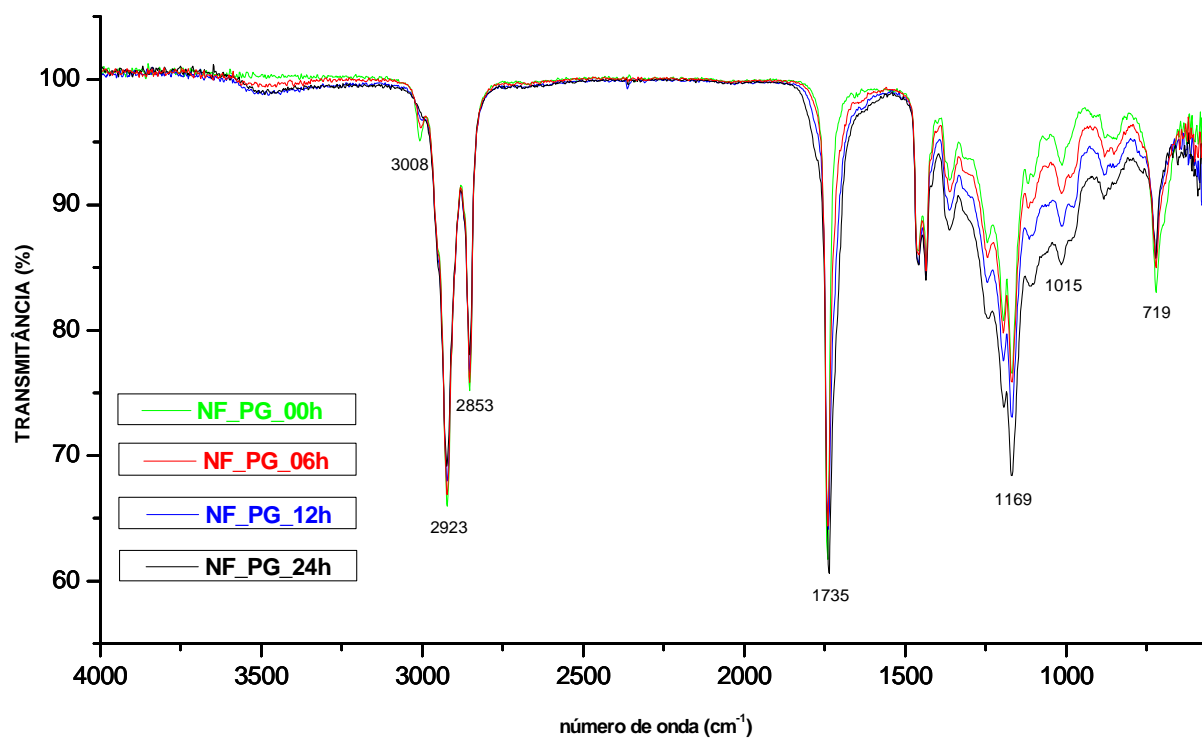
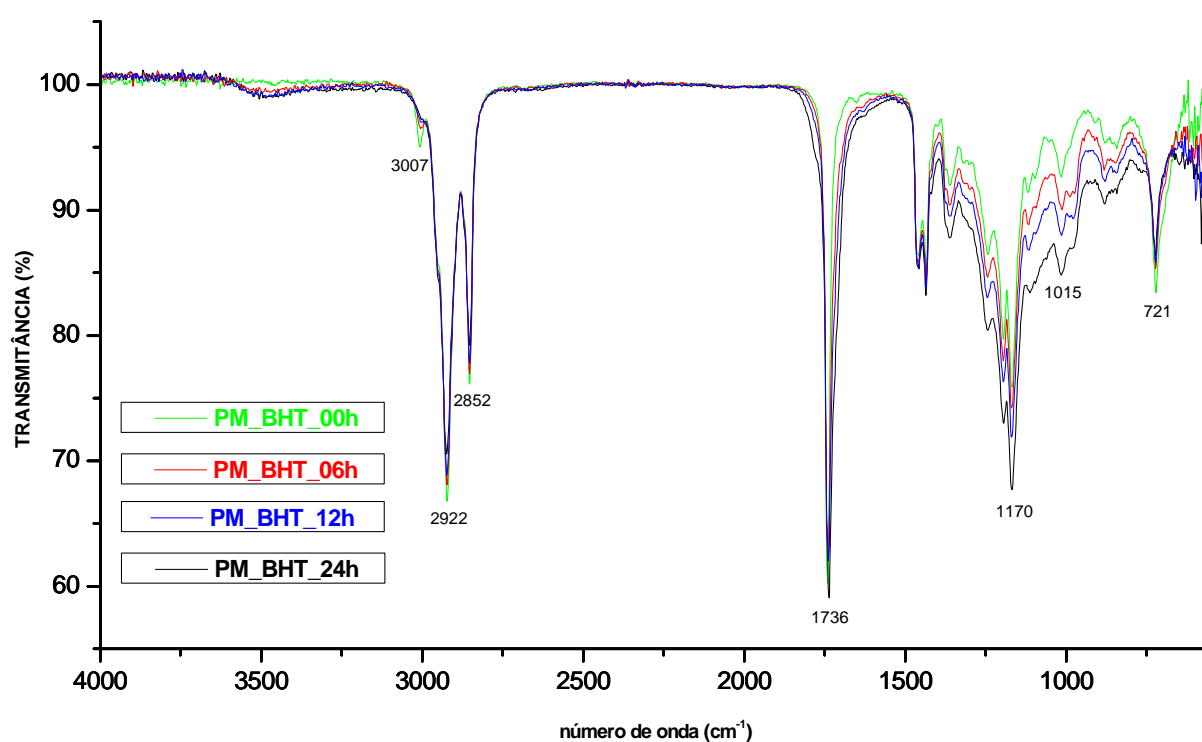
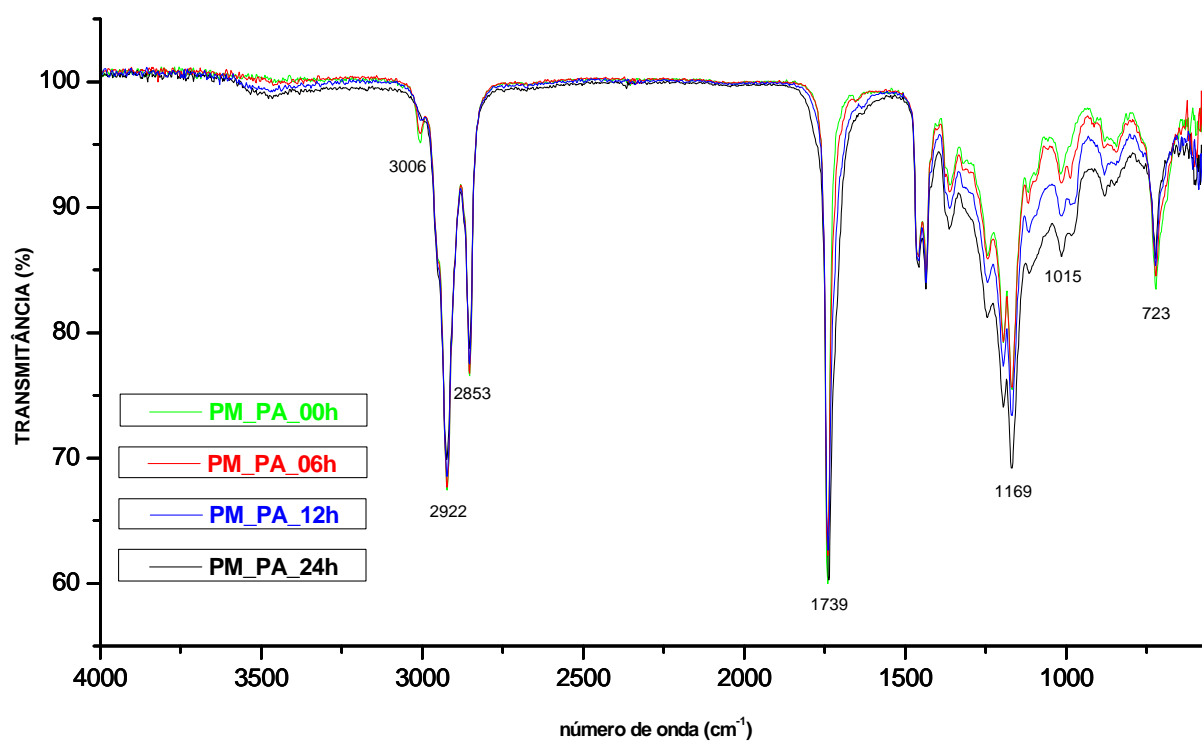


FIGURA 28 – Espectros de infravermelho do biodiesel de nabo forrageiro com o antioxidante PG.**FIGURA 29** – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante BHT.**FIGURA 30** – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante PA.

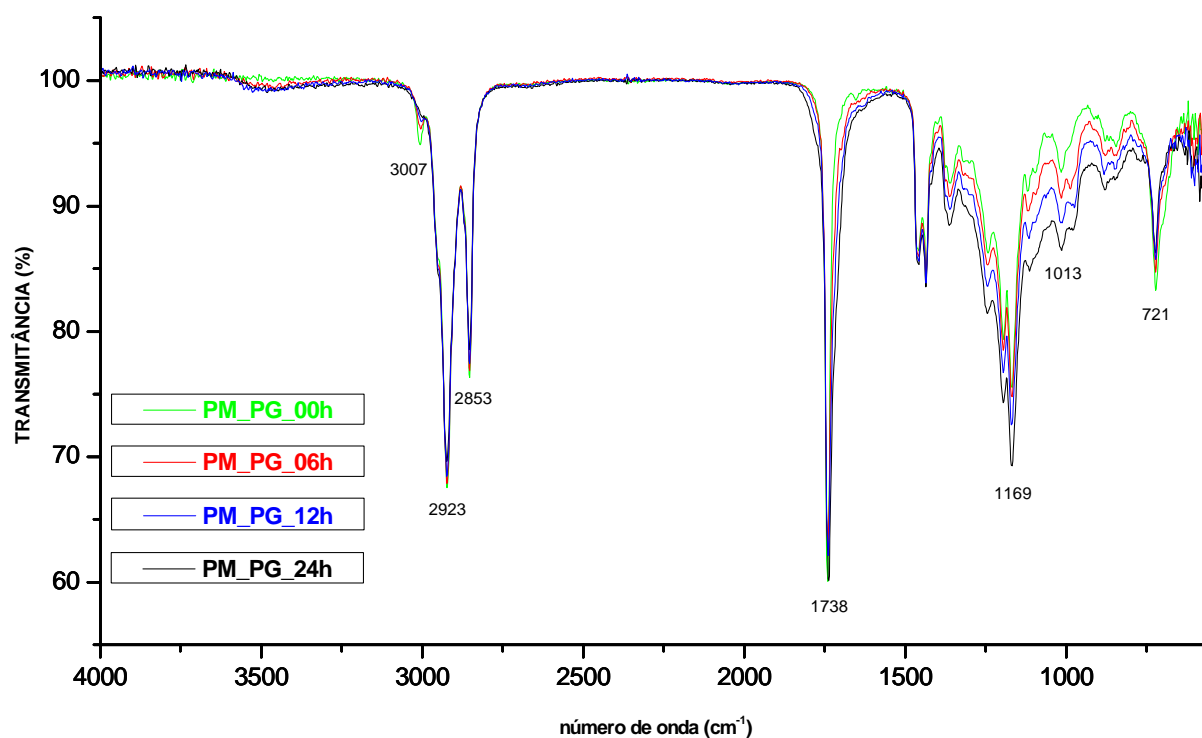


FIGURA 31 – Espectros de infravermelho do biodiesel de pinhão manso com o antioxidante PG.

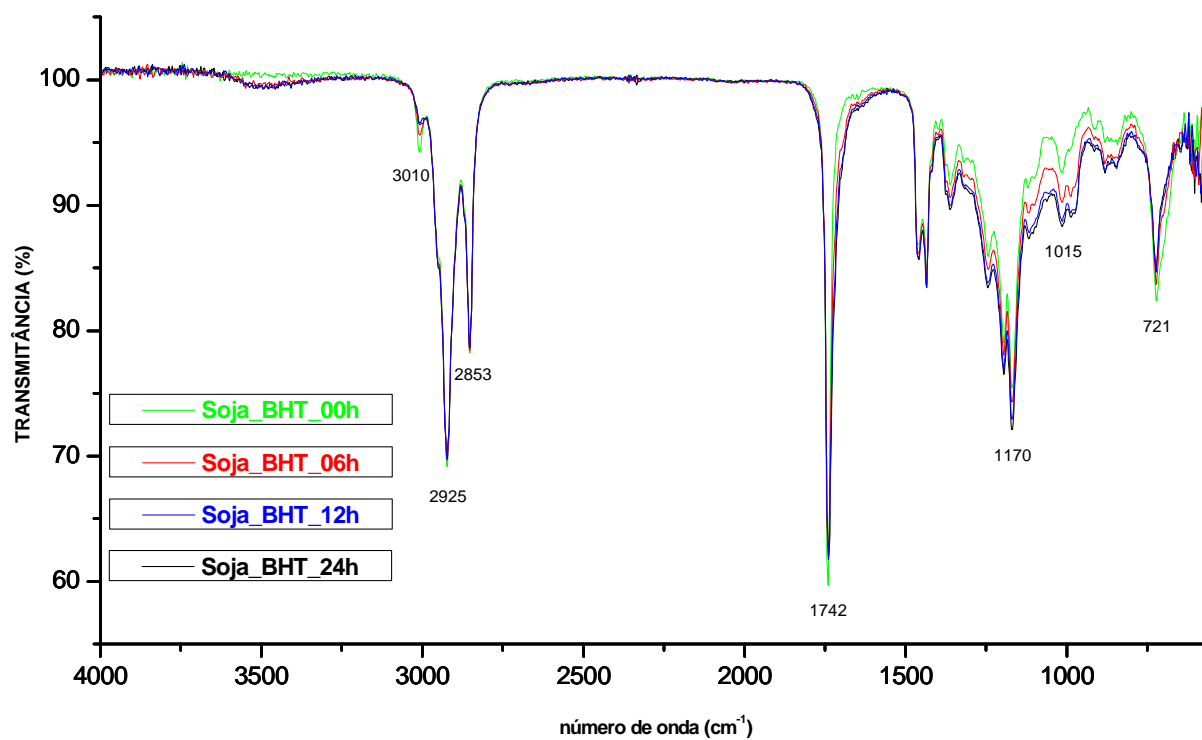


FIGURA 32 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante BHT.

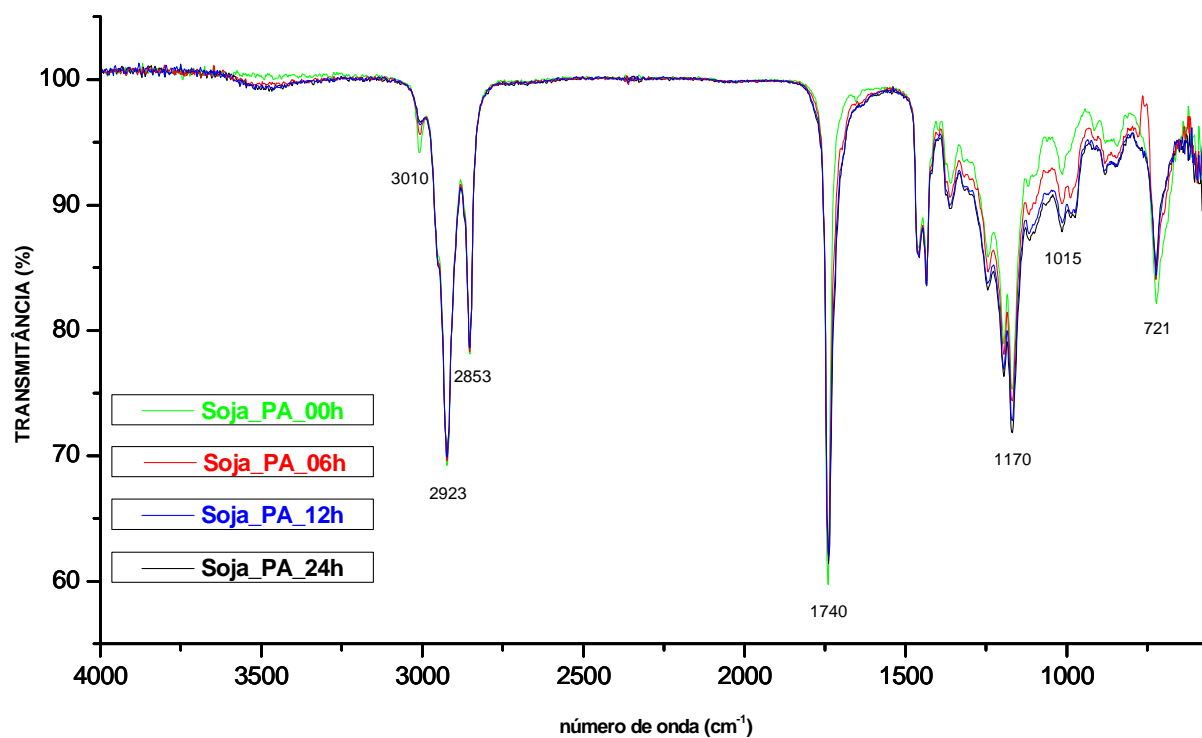


FIGURA 33 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante PA.

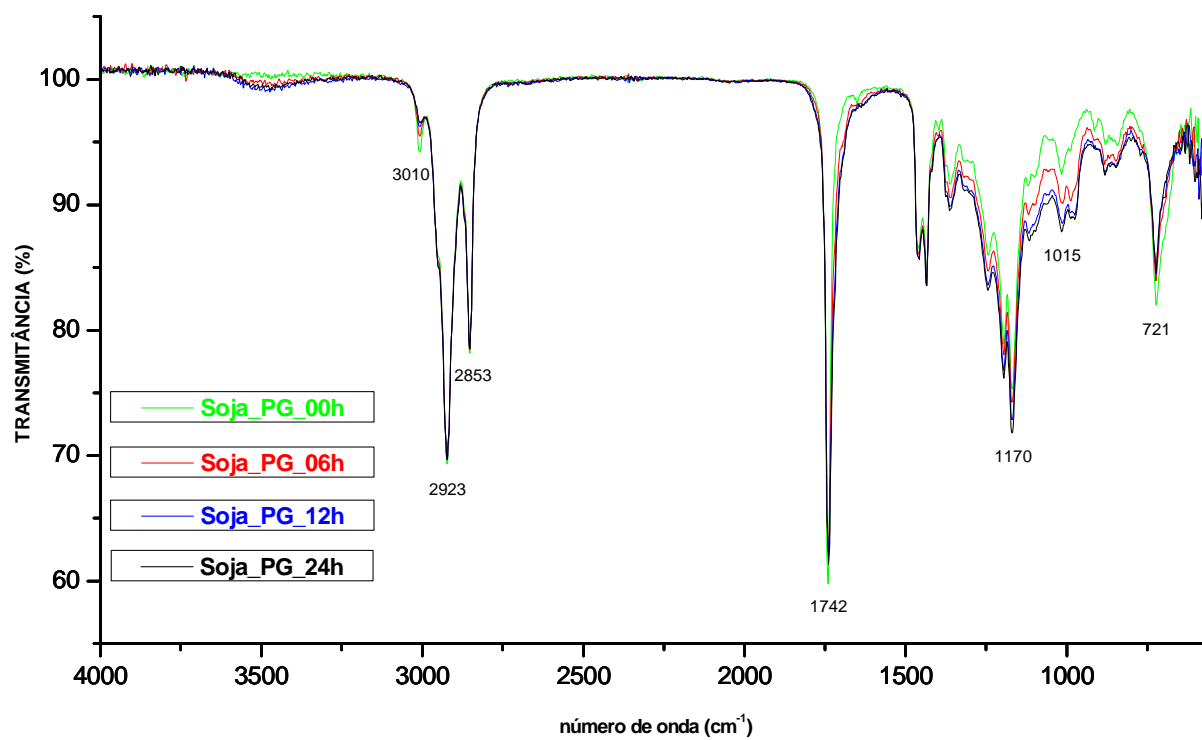


FIGURA 34 – Espectros de infravermelho do biodiesel de soja com o antioxidante PG.